PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-124419

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl. C08F290/06
C08F220/10
C08K 5/24
C08L 33/06
C08L 55/00
C09D 4/06
C09D 5/00
C09D133/06
C09D155/00
//(C08F220/10
C08F220:22
C08F230:08
C08F212:08
C08F220:06
C08F220:42)

(21)Application number : 09-290018

(22)Date of filing : 22.10.1997

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

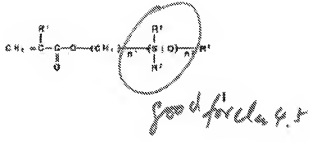
(72)Inventor : MIYATA NAOKI
NUMA NOBUSHIGE

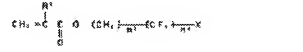
(54) AQUEOUS SOLUTION OR AQUEOUS DISPERSION OF COPOLYMER HAVING WATER-REPELLING PROPERTY, ITS PRODUCTION AND AQUEOUS COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject aqueous solution useful as a coating resin capable of forming a coating film having excellent water-repellence and water resistance by copolymerizing a mixture containing a monomer having a specific structure, a monomer having an alkoxysilyl group, an ethylenic unsaturated monomer, etc.

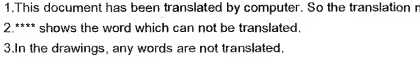
SOLUTION: The objective aqueous solution is produced by copolymerizing a monomer mixture containing (A) 3-70 wt.% of one or more monomers selected from the monomer of the formula I (R1 is H or methyl; R2 is phenyl or a 1-6C alkyl; n1 is 1-10; n2 is 5-200) and the formula II (R3 is H or methyl; X is H or F; n3 is 1-8; n4 is 1-30), (B) 1-40 wt.% of a monomer having an alkoxysilyl group; (C) 1-25 wt.% of an α,β-ethylenic unsaturated monomer having a functional group selected from carboxyl group, sulfonic acid group and amino group and (D) 0-95 wt.% of other α,β-ethylenic unsaturated monomers.





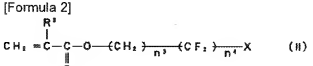
CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1](a) It is 3 to 70 % of the weight about at least one sort of monomers chosen from a monomer shown by following structural-formula (I) and (II), [Formula 1]



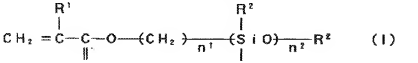
(I)

(Among a formula, as for R^1, R^2 is the same or different in a hydrogen atom or a methyl group, n_1 shows the integer of 1-10 and n^2 shows the integer of 5-200 for a phenyl group or the alkyl group of the carbon numbers 1-6, respectively.)
[Formula 2]



(II)

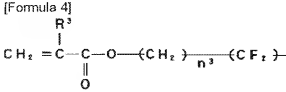
(the inside of a formula, and R^3 – a hydrogen atom or a methyl group – X shows a hydrogen atom or a fluorine atom, n^3 shows the integer of 1-8, and n^4 shows the integer of 1-30, respectively.)
The monomer which has alkoxy silyl groups (b) 1 to 40 % of the weight, the (c) carboxyl group, alpha which has one sort of functional groups chosen from the group of a sulfonic group and an amino group, and beta- ethylenic unsaturated monomer 1 to 25 % of the weight, And the copolymer solution or the water dispersion which has the water repellence carrying out copolymerization of the monomeric mixture which contains alpha in which others are [being (d) and] copolymerizable, and beta- ethylenic unsaturated monomer zero to 95% of the weight.
[Claim 2](a) It is 3 to 70 % of the weight about at least one sort of monomers chosen from a monomer shown by following structural-formula (I) and (II), [Formula 3]



(I)

(Among a formula, as for R^1, R^2 is the same or different in a hydrogen atom or a methyl group, n^1 shows the integer of 1-10 and n^2 shows the integer of 5-200 for a phenyl group or the alkyl group of the carbon numbers 1-6, respectively.)

[Formula 4]



(the inside of a formula, and R^3 – a hydrogen atom or a methyl group – X shows a hydrogen atom or a fluorine atom, n^3 shows the integer of 1-8, and n_4 shows the integer of 1-30, respectively.)

The monomer which has alkoxy silyl groups (b) 1 to 40 % of the weight, the (c) carboxyl group, alpha which has one sort of functional groups chosen from the group of a sulfonic group and an amino group, and beta- ethylenic unsaturated monomer 1 to 25 % of the weight, And the monomeric mixture which contains 0 to 95 % of the weight for alpha in which others are [being (d) and] copolymerizable, and beta- ethylenic unsaturated monomer, A manufacturing method of the copolymer solution which has the water repellence which adds water and a neutralizer in the copolymer (A) solution produced by performing a radical polymerization in an organic solvent, and is characterized by aqueous-ization or forming moisture powder, or a water dispersion.

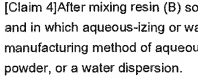
[Claim 3]A manufacturing method of the copolymer solution according to claim 2 in which an organic solvent contains alcohol of the carbon numbers 1-8 10% of the weight or more, or a water dispersion.

[Claim 4]After mixing resin (B) solution which does not contain a water-repellent group in a copolymer (A) solution and in which aqueous-izing or water decentralization is possible, water and a neutralizer are added, and it is a manufacturing method of aqueous-izing, the copolymer solution according to claim 2 or 3 formed into moisture powder, or a water dispersion.

[Claim 5]a copolymer (A) solution – after [or] adding a surface-active agent which has a water-repellent group in a copolymer (A) and a mixed solution of (B) – a manufacturing method of copolymer solution of claims 2 thru/or 4 aqueous-izing or given in any 1 paragraph which carries out moisture powder, or a water dispersion.

[Claim 6]A manufacturing method of the copolymer solution according to claim 5 whose surface-active agent is what has a water-repellent group shown by following structural-formula (VI), or a water dispersion.

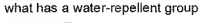
[Formula 5]



(R^{10} shows a phenyl group or the alkyl group of the carbon numbers 1-6 among a formula, and n^7 shows the integer of 5-200, respectively.)

[Claim 7]A manufacturing method of the copolymer solution according to claim 5 whose surface-active agent is what has a water-repellent group shown by following structural-formula (VII), or a water dispersion.

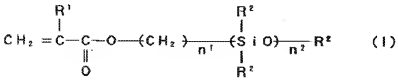
[Formula 6]



(Y shows a hydrogen atom or a fluorine atom among a formula, and n^8 shows the integer of 1-30, respectively.)

[Claim 8]A manufacturing method of copolymer solution which obtains copolymer solution according to claim 1 or a water dispersion using an emulsion polymerization method, or a water dispersion.

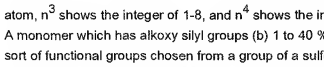
[Claim 9](a) It is 3 to 70 % of the weight about at least one sort of monomers chosen from a monomer shown by following structural-formula (I) and (II), [Formula 7]



(I)

(Among a formula, as for R^1, R^2 is the same or different in a hydrogen atom or a methyl group, n^1 shows the integer of 1-10 and n^2 shows the integer of 5-200 for a phenyl group or the alkyl group of the carbon numbers 1-6, respectively.)

[Formula 8]



(II)

(the inside of a formula, and R^3 -- a hydrogen atom or a methyl group -- X shows a hydrogen atom or a fluorine atom, n^3 shows the integer of 1-8, and n^4 shows the integer of 1-30, respectively.)

A monomer which has alkoxy silyl groups (b) 1 to 40 % of the weight, the (c) carboxyl group, alpha which has one sort of functional groups chosen from a group of a sulfonic group and an amino group, and beta- ethylenic unsaturated monomer 1 to 25 % of the weight, And a distemper constituent which contains copolymer solution or a water dispersion which has the water repellence which carries out copolymerization of the monomeric mixture which contains alpha in which others are [being (d) and] copolymerizable, and beta- ethylenic unsaturated monomer zero to 95% of the weight as a vehicle component.

[Claim 10]The distemper constituent according to claim 9 in which a monomeric mixture contains a monomer which has the (e) carbonyl group one to 30% of the weight.

[Claim 11]The distemper constituent according to claim 10 which contains a hydrazine derivative which has at least two -NH-NH_2 content groups in one molecule as a cross linking agent.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to copolymer solution useful as paint resin which can form the coat which was excellent in water repellence and a water resisting property in detail or a water dispersion, a manufacturing method for the same, and the distemper constituent containing this about the copolymer solution or the water dispersion which has water repellence.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although the method of giving water repellence to a dry paint film by mixing in paints the water repellent of low molecular weight which is represented by poly dimethylsiloxane was well known from the former, there was a problem of water repellence falling by temporality. On the other hand, it is possible by taking the method of introducing a water-repellent group into resin like a silicone modification acrylic resin to obtain the high water repellent coating film of water-repellent durability.

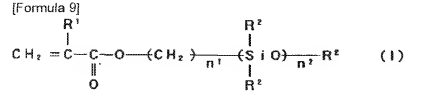
[0003]Although aquosity-ization of such water-repellent resin is strongly called for also from on accident prevention from the field of the health at the time of air pollution prevention and paint, generally conventional water-repellent resin has strong hydrophobicity, and aqueous-izing and moisture powder are difficult for it. As a means to solve such a problem, the method of aquosity-izing by carrying out the emulsion polymerization of the alpha and beta- ethylenic unsaturated monomer to an organopolysiloxane macro monomer is indicated, for example by JP,2-150475,A. however, a surface-active agent with hydrophilic nature high in this method – not using it – until it does not obtain but sufficient water repellence is shown – **** – it did not result. Although there was also a method of carrying out self-emulsification of the water-repellent resin by hydrophilic functional group introduction of a carboxyl group etc., extremely high resin acid value was needed, and it was not able to be said to be a desirable method from the waterproof field.

[0004]

[Means for Solving the Problem]As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned problem should be solved, by making indispensable a monomer which has a monomer and alkoxy silyl groups which give water repellence, this invention persons found out that aqueous resin which can give water repellence and a water resisting property excellent in a coat was obtained, and reached this invention.

[0005]That is, this invention is 3 to 70 % of the weight about at least one sort of monomers chosen from a monomer shown by structural-formula (I) and (II) of (a) following, [0006]

[Formula 9]

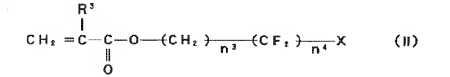


(I)

[0007](Among a formula, as for R^1, R^2 is the same or different in a hydrogen atom or a methyl group, n^1 shows the integer of 1-10 and n^2 shows the integer of 5-200 for a phenyl group or the alkyl group of the carbon numbers 1-6, respectively.)

[0008]

[Formula 10]



(II)

[0009](the inside of a formula, and R^3 – a hydrogen atom or a methyl group – X shows a hydrogen atom or a fluorine atom, n^3 shows the integer of 1-8, and n^4 shows the integer of 1-30, respectively.)

The monomer which has alkoxy silyl groups (b) 1 to 40 % of the weight, the (c) carboxyl group, alpha which has one sort of functional groups chosen from the group of a sulfonic group and an amino group, and beta- ethylenic unsaturated monomer 1 to 25 % of the weight, And the copolymer solution or the water dispersion which has the water repellence carrying out copolymerization of the monomeric mixture which contains alpha in which others are [being (d) and] copolymerizable, and beta- ethylenic unsaturated monomer zero to 95% of the weight, And the distemper constituent which contains the manufacturing method and this copolymer solution, or a water dispersion as a vehicle component is provided.

[0010]

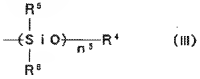
[Embodiment of the Invention]At least one sort of monomers (a) chosen from the monomer shown by above structural-formula (I) and (II) in this invention, Water repellence is given to a copolymer and any 1 way of the monomer (a-2) containing the fluoride shown by the monomer (a-1) and the above-mentioned structural-formula (II) which have a polysiloxane chain shown by the above-mentioned structural-formula (I), or both can be used.

[0011]In the monomer (a-1) shown by the above-mentioned structural-formula (I), although R^1 is a hydrogen atom or a methyl group and R^2 is a phenyl group or an alkyl group of the carbon numbers 1-6, there is not necessarily the necessity that it is mutually the same. n^1 – the integer of 1-10, and n^2 – 5-200 – it is an integer of 15-150 preferably. Since the hydrophilic nature of a copolymer runs short and it becomes poor [water solubility or water dispersibility] when water repellence with n^2 sufficient by less than five is not acquired but it exceeds 200 conversely, it is not desirable. As an example of this monomer (a-1), "Silaplane FM-0711", "Silaplane FM-0721", "Silaplane FM-0725" (all are the Chisso Corp. make), etc. are mentioned with a commercial item.

[0012]In the monomer (a-2) shown by the above-mentioned structural-formula (II), R^3 is a hydrogen atom or a methyl group, and X is a hydrogen atom or a fluorine atom. n^3 is an integer of 1-8 and n^4 is an integer of 1-30. If n^4 exceeds 30, since mixing nature with other monomers and copolymeric are inferior, and hydrophilic nature runs short and it will become poor [water solubility or water dispersibility], it is not desirable. as the example of this monomer (a-2) – 2, 2, and 2-trifluoroethyl (meta-) acrylate. 2,2,3,3-tetrafluoro propyl (meta) acrylate, 2-(pentadecafluorooctyl) ethyl (meta) acrylate, In commercial items, such as 2-(nonadecafluorodecyl) ethyl (meta) acrylate, "FAMAC" (made by Nippon Mektron, Ltd.), "screw coat 8FM", "screw coat 17FM" (all are the OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. make), etc. are mentioned.

[0013]The monomer (b) which has alkoxy silyl groups in this invention has the alkoxy silyl groups shown by following structural-formula (III), [0014]

[Formula 11]



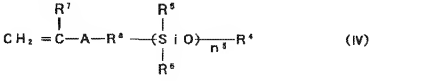
(III)

[0015](Among a formula, as for R^5 and R^6, R^4 is the same or different in the alkyl group of the carbon numbers 1-10, and n^5 shows the integer of 1-4 for a phenyl group, the alkyl group of the carbon numbers 1-6, or the alkoxyl group of the carbon numbers 1-10, respectively.) When n^5 is two or more, R^5 comrade and a comrade's R^6 may be the same, or may differ from each other.

The monomer shown by following structural-formula (IV) and (V) as the example of representation can be mentioned.

[0016]

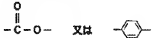
[Formula 12]



(IV)

[0017](Inside of a formula, and A) [0018]

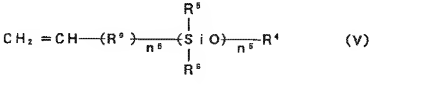
[Formula 13]



[0019]******. R^7 shows a hydrogen atom or a methyl group, and R^8 shows the divalent aliphatic-saturated-hydrocarbon group of the carbon numbers 1-6, respectively. R^4, R^5, R^6, and n^5 have the respectively same meaning as the above.

[0020]

[Formula 14]



(V)

[0021](R^9 shows the divalent aliphatic-saturated-hydrocarbon group of the carbon numbers 1-6 among a formula, and n^6 shows 0 or 1.) R^4, R^5, R^6, and n^5 have the respectively same meaning as the above.

In the above-mentioned structural-formula (IV) and (V), as a divalent aliphatic-saturated-hydrocarbon group of the carbon numbers 1-6 shown by R^8 and R^9, The alkylene group of a straight chain or the letter of branching, for example, methylene, ethylene, propylene, 1,2-, 1,3- or 2,3-butylene, tetramethylen, ethylethylene, pentamethylene, a hexamethylene group, etc. can be mentioned. As an alkyl group of the carbon numbers 1-6 shown by R^5 and R^6, The alkyl group of a straight chain or the letter of branching, for example, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-, i-, sec- or tert-butyl, n-pentyl, isopentyl, neopentyl one, n-hexyl, isohexyl, 1-methylpentyl, etc. are mentioned. n-heptyl, 2-ethylhexyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl, etc. other than what was illustrated as an alkyl

group of the carbon numbers 1-6 shown by R^5 and R^6 as an alkyl group of the carbon numbers 1-10 shown by R^4 are mentioned further. As an alkoxyl group of the carbon numbers 1-10 shown by R^5 and R^6, Alkoxyl group of straight chain or letter of branching, for example, methoxy, and ethoxy **n-propoxy, isopropoxy, n-, i-, sec- or tert-butoxy, n-pentoxy, isopentoxy, n-hexyloxy, isohexyloxy, n-octyloxy, etc. are mentioned.

[0022]It is A among monomers of the above-mentioned structural-formula (IV). [0023]

[Formula 15]

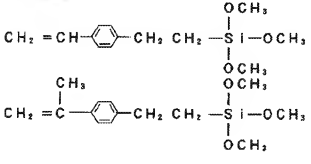
[0024]Come out and as a certain thing, for example beta-(meth)acryloyloxy ethoxysilane, gamma-(meta) acryloyloxypropyl trimethoxysilane, gamma-(meta) acryloyloxypropyl triethoxysilane, gamma-(meta) acryloyloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-(meta) acryloyloxypropyl methyldiethoxysilane, etc. can illustrate suitably.

[0025]It is A among the monomers of the above-mentioned structural-formula (IV). [0026]

[Formula 16]

[0027]coming out – as a certain thing – for example [0028]

[Formula 17]



[0029]**** is mentioned.

[0030]As a monomer of the above-mentioned structural-formula (V), vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, etc. are mentioned, for example.

[0031]alpha which has one sort of functional groups chosen from a group of a carboxyl group, a sulfonic group, and an amino group in this invention, and beta- ethylenic unsaturated monomer (c), As a monomer which raises water solubility or water dispersibility of a copolymer, and has a carboxyl group, For example (meta), acrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, Fumaric acid, 2-carboxyl ethyl (meta) acrylate, 2-carboxyl propyl (meta) acrylate, an unsaturated monomer which has 5-carboxyl pentyl (meta-) acrylate and a hydroxyl group, and anhydrous 2 organic-functions carboxylic acid (for example, a maleic anhydride.) An equimolar addition with itaconic acid anhydride, a succinic anhydride, phthalic anhydride, etc., etc. are mentioned, and 2-(meta) acryloxyethyl sulfonic acid etc. are mentioned as a monomer which has a sulfonic group, for example. As a monomer which has an amino group, they are dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, and t, for example. - Butylamino ethyl (meta) acrylate etc. are mentioned.

[0032]In this invention, as other copolymerizable alpha and a beta- ethylenic unsaturated monomer (d), For example, methyl acrylate (meta), ethyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) n-propyl, (Meta) Acrylic acid isopropyl, acrylic acid (meta) n-butyl, (Meta) Acrylic acid i-butyl, acrylic acid (meta) t-butyl, acrylic acid (meta) hexyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid (meta) n-octyl, (Meta) Decyl acrylate, acrylic acid (meta) lauryl, acrylic acid

(meta) stearyl, (Meta) Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid (meta) isobornyl, (Meta) Acrylic acid methoxy ethyl, acrylic acid (meta) ethoxyethyl, (Meta) Acrylic acid methoxy butyl, acrylic acid (meta) ethoxybutyl, (Meta) Acrylic acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), (Meta) Ester of polyether polyol, such as acrylic acid 3-hydroxypropyl, acrylic acid (meta) 4-hydroxybutyl, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, and acrylic acid (meta), Which (meta) acrylic ester; Ethyl vinyl ether, n-propylvinyl ether, Isopropylvinyl ether, n-butylvinyl ether, t-butylvinyl ether, Hexylvinyl ether, octylvinyl ether, cyclohexylvinyl ether, Vinyl ether, such as phenylvinyl ether; Vinyl acetate, vinyl propionate, Vinyl ester, such as lactic acid vinyl, butanoic acid vinyl, and caproic acid vinyl; Propenyl ester, such as isopropenyl acetate, (Meta) Acrylonitrile, styrene, alpha - Methylstyrene, vinyltoluene, alpha - KURORU styrene etc. are mentioned, and [for the purpose of one sort or two sorts or more], these can be chosen suitably and can be used.

[0033]A copolymerization ratio of the above-mentioned monomers preferably a monomer (a) three to 70% of the weight 5 to 40 % of the weight, It is [monomer / (b)] 20 to 70 % of the weight zero to 95% of the weight one to 25% of the weight in a monomer (c) three to 20% of the weight preferably one to 40% of the weight about 5 to 15 % of the weight, and a monomer (d). Since aqueous-izing of a copolymer or moisture powder-ization will become difficult if water repellence sufficient in less than 3 % of the weight is not acquired but a monomer (a) exceeds 70 % of the weight conversely, it is not desirable. Since it will arise and become easy to gel hydrolysis and a self-condensation reaction of alkoxy silyl groups to a polymerization process of a copolymer, or an aqueous-izing and moisture powder chemically-modified degree if a monomer (b) becomes poor [water solubility or water dispersibility of copolymer aqueous (moisture powder) liquid] in less than 1 % of the weight and exceeds 40 % of the weight conversely, it is not desirable. Since sufficient water repellence will not be acquired but a water resisting property will also fall remarkably further if aqueous-izing of a copolymer or moisture powder-ization becomes difficult and a monomer (c) exceeds 25 % of the weight conversely in less than 1 % of the weight, it is not desirable.

[0034]Copolymer solution or a water dispersion of this invention can be manufactured using a mixture of above-mentioned monomer (a) - (d) by methods, such as an emulsion polymerization method which use a neutralizer and uses aqueous-izing or a method of forming into moisture powder, and ** surface-active agent after ** solution polymerization. From a water-repellent and waterproof point of a coat obtained [especially] by this invention. ** Add water and a neutralizer to this and provide it with a manufacturing method of aqueous-izing, copolymer solution which carries out moisture powder, or a water dispersion, after performing a method, i.e., an above-mentioned monomeric mixture, in an organic solvent, performing a radical polymerization under polymerization initiator existence and obtaining a copolymer (A) solution.

[0035]Copolymer solution or a water dispersion of this invention can be manufactured without using a ****** surface-active agent for water repellence or a water resisting property for an adverse effect according to the manufacturing method of this invention.

[0036]In this invention method, as an organic solvent used at the time of a radical polymerization, It is desirable to be able to use an alcohol system, a cellosolve system, a carbitol system, a cellosolve acetate system, etc., and to contain alcohol of the carbon numbers 1-8 30% of the weight or more especially preferably 10% of the weight or more in an organic solvent. As a radical polymerization initiator, for example 2,2-azobisisobutyronitrile, An initiator of peroxide systems, such as azo polymerization initiators, such as 2,2-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), or lauryl peroxide, t-butyl par 2-ethyl hexanate, and benzoyl peroxide, can be used. This radical polymerization start agent concentration has 0.3 to 10 preferred weight section to monomer 100 weight section.

[0037]In this invention method, as a neutralizer used on the occasion of aqueous-izing or moisture powder. When a monomer (c) has a carboxyl group and a sulfonic group, For example, monomethylamine, dimethylamine, trimethylamine, monoethyl amine, Diethylamine, triethylamine, monoisopropylamine, diisopropylamine, Triisopropyl amine, monobutyl amine, dibutyl amine, tributylamine, Monoethanolamine, diethanolamine,

triethanolamine, Amine, such as dimethylamino ethanol and diethylamino ethanol, When ammonia, sodium hydroxide, a potassium hydrate, etc. can be used and a monomer (c) has an amino group, organic acid, such as inorganic acid, such as chloride, sulfuric acid, and phosphoric acid, formic acid, acetic acid, propionic acid, trimethylacetic acid, acrylic acid (meta), lactic acid, can be used, for example.

[0038]A copolymer (A) obtained by the above-mentioned radical polymerization Aqueous-izing or when moisture powder is carried out, For example, after neutralizing by adding a neutralizer, agitating a copolymer (A) solution, it is also possible to carry out phase conversion of the copolymer (A) which added water or was neutralized by adding gradually underwater, but. In this case, since hydrolysis and a condensation reaction of alkoxy silyl groups advance quickly and there is a possibility of thickening and gelling, in order to prevent it, it is desirable to perform neutralization and water addition as much as possible for a short time. Although time from neutralizer addition to phase conversion by water changes with a reaction vessel, churning conditions, and ambient temperature, specifically, generally, it is convenient to consider it as less than 10 hours preferably for less than 24 hours. It is the method of aqueous-izing or the most desirable method of carrying out moisture powder adding water in a copolymer (A) solution, and adding a neutralizer after that, without making the above-mentioned copolymer (A) solution thicken and gel. Since a neutralizer which acts also as a hydrolysis catalyst of alkoxy silyl groups, and promotes bridge construction is blended after moisture powder according to this method, and a silanol group may exist stably, thickening and gelling can be prevented.

[0039]In this invention method, after mixing resin (B) solution which does not contain a water-repellent group in a copolymer (A) solution and in which aqueous-izing or water decentralization is possible, water and a neutralizer are added, and into this mixture, it can water-grit, or can moisture-powder-ize, and can manufacture into it.

[0040]As this resin (B), if it mixes with a copolymer (A) enough, there will be no restriction in particular, For example, a copolymer obtained by carrying out copolymerization of a monomer which gives water solubility/water dispersibility, and the other monomers, and a copolymer obtained by choosing it as said monomer (c) and a monomer (b), and (d) suitably from listings, and specifically carrying out copolymerization to them can be used. A copolymerization reaction can be performed like a copolymer (A).

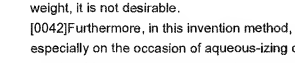
[0041]As for a using rate of resin (B), when using the above-mentioned resin (B), it is preferably desirable in sum total resin solid content with a copolymer (A) to make it become 80 or less % of the weight 95 or less % of the weight. Since sufficient water repellence cannot be acquired if a using rate of this resin (B) exceeds 95 % of the weight, it is not desirable.

[0042]Furthermore, in this invention method, in order to raise water repellence in early stages of coat formation especially on the occasion of aqueous-izing of the above-mentioned copolymer (A), or formation of moisture powder, After adding a surface-active agent which has a water-repellent group in a mixed solution of a copolymer (A) solution or a copolymer (A), and resin (B), it can water-grit or water decentralize.

[0043]As this surface-active agent, what has a water-repellent group shown, for example by following structural-formula (VI) or (VII) can be used.

[0044]

[Formula 18]



(VI)

[0045](R^{10} shows a phenyl group or the alkyl group of the carbon numbers 1-6 among a formula, and n^{7} shows the integer of 5-200, respectively.)

[0046]

[Formula 19]

$$-(CF_2)_{n^8}-Y \qquad \text{(VII)}$$

[0047](Y shows a hydrogen atom or a fluorine atom among a formula, and n^8 shows the integer of 1-30, respectively.) Specifically as a surface-active agent shown by following structural-formula (VI), polyether modified silicone oil, alkyl modified silicone oil, etc. are mentioned, for example. Specifically as a surface-active agent shown by following structural-formula (VII), perfluoroalkyl carboxylate, a perfluoro alkyl-sulfonic-acid salt, etc. are mentioned, for example. As for the addition of this surface-active agent, it is desirable that it is 5 or less % of the weight preferably 10 or less % of the weight to resin solid content. Since the water repellence and the water resisting property of a coat which will be obtained if this addition exceeds 10 % of the weight fall, it is not desirable.

[0048]On the other hand, by this invention, an emulsifier is used for this through a manufacturing method of the aforementioned **, i.e., water, distributed emulsification of the mixture of said monomer (a) - (d) is carried out, and an emulsion polymerization method performed by adding a water-soluble polymerization initiator and heating at 50-90 ** is also provided. If a redox initiator is used, it is also possible to carry out at a room temperature. As an emulsifier, for example Anionic surface active agents, such as sulfate of higher alcohol, and an alkyl-sulfonic-acid salt, Nonionic surface active agents, such as various alkyl ether of a polyoxyethylene, alkyl ester, and alkyl allyl ether, a reactive surface active agent which has a polymerization nature unsaturation group, etc. are used. As a polymerization initiator, hydrogen peroxide, ammonium persulfate, cumene hydroperoxide, or a water-soluble redox initiator is used, for example.

[0049]Subsequently, in this invention, a distemper constituent which contains copolymer solution or a water dispersion manufactured as above-mentioned as a vehicle component is provided.

[0050]Into a mixture of monomer (a) - (d) used for manufacture of the above-mentioned copolymer solution or a water dispersion, a monomer (e) which has a carbonyl group can be further contained five to 20% of the weight preferably one to 30% of the weight if needed from points, such as a water resisting property.

[0051]As a monomer (e) which has a carbonyl group, For example, an acrolein, diacetone acrylamide, die acetone methacrylamide, Vinyl alkyl ketone (for example, vinyl methyl ketone, vinyl ethyl ketone, vinyl butyl ketone) etc. which have acetoacetoxylethylmethacrylate, formyl styrol, and 4-7 carbon atoms are mentioned. Among these [especially], diacetone acrylamide and die acetone methacrylamide are preferred.

[0052]The distemper constituent of this invention can contain a hydrazine derivative which has at least two -NH-NH_2 content groups in one molecule as a cross linking agent, when the above-mentioned carbonyl group is introduced into a copolymer. Hydrazide groups and a semicarbazide group are contained in a -NH-NH_2 content group here.

[0053]As this hydrazine derivative, for example Oxalic acid dihydrazide, malonic acid dihydrazide, Glutaric acid dihydrazide, amber acid dihydrazide, adipic acid dihydrazide, Saturated-fat fellows carboxylic acid dihydrazide which has 2-18 carbon atoms, such as sebacic acid dihydrazide; Maleic acid dihydrazide, Monoolefin nature unsaturated-dicarboxylic-acid dihydrazide, such as fumaric acid dihydrazide and itaconic acid dihydrazide; Phthalic acid, Terephthalic acid or isophthalic acid dihydrazide, and dihydrazide of pyromellitic acid, TORIHIDORAJIDO or tetrahydrazide; Nit RIROTORI hydrazide, Trihydrazide citrate, 1,2,4-benzene TORIHIDORAJIDO, ethylene-diamine-tetraacetic acid tetrahydrazide, 1,4,5,8-naphthoic acid tetrahydrazide, polyhydrazide which makes a low-grade polymer which has a carboxylic acid lower-alkyl-ester group come to react to hydrazine or a hydrazine hydrate (hydra JINHIDO lard) (refer to JP,52-22878,B); Carbonic dihydrazide, Screw semicarbazide; A polyfunctional semicarbazide produced by making a hydrazine compound and dihydrazide of the above-mentioned illustration react to a polyisocyanate compound derived from diisocyanate,

such as hexamethylene di-isocyanate and isophorone diisocyanate, and it superfluously, A drainage system polyfunctional semicarbazide produced by making dihydrazide of the above-mentioned illustration react to an isocyanate group in a reactant of this polyisocyanate compound and an active hydrogen compound containing hydrophilic radicals, such as polyether polyol and polyethylene-glycols monoalkyl ether, superfluously, Or a mixture (refer to JP,8-151358,A and JP,8-245878,A) of this polyfunctional semicarbazide and a drainage system polyfunctional semicarbazide, etc. are mentioned.

[0054]This hydrazine derivative is blended so that 0.01-2 mol of -NH-NH_2 groups in a hydrazine derivative may be 0.05-1.5 mol preferably to 1 mol of a carbonyl group contained in said copolymer solution or a water dispersion.

[0055]Further, if needed, additive agents for paints, such as paints, a bulking agent, aggregate, a pigment agent, a wetting agent, a defoaming agent, a plasticizer, a film formation auxiliary agent, an organic solvent, an antiseptic, an antifungal agent, a pH adjuster, a rust-proofer, and a curing catalyst, can be chosen suitably, can be combined, and can be blended with a distemper constituent of this invention.

[0056]

[Example]Hereafter, an example is given and this invention is explained still in detail. A "weight section" and "% of the weight" are meant a "part" and"%", respectively.

[0057]Isopropyl alcohol 79 weight section was taught into the manufacture example 1 flask of a copolymer water dispersion, and temperature up was carried out, agitating to flowing-back temperature (about 84 **). Subsequently, the following monomeric mixture was dropped for 4 hours, maintaining temperature at flowing-back temperature.

[0058]

Styrene Ten copies 58 copies of n-butyl methacrylate Acrylic acid Seven copies KBM-502 (notes 1) 15 copies Silaplane FM-0711 (notes 2) Ten copies Azobisisobutyronitrile After riping for 2 hours, maintaining at flowing-back temperature after that [one copy], it cools to a room temperature, The almost water-white consistency copolymer solution of 56% of the nonvolatile matter was obtained. Then, the obtained copolymer solution was moved to the dilution tub, after 820 copies of deionized water having added 9.8 copies of triethylamines continuously, carrying out temperature up to 50 ** and performing churning for 2 hours, keeping temperature at 50 **, it cooled, and the colorless, almost translucent water dispersion of 10% of the nonvolatile matter was obtained.

[0059]KBM-502:Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, an alkoxy-silyl-groups content monomer, Silaplane (notes 2) FM-0711 : (Note 1) In the Chisso Corp. make, a poly dimethylsiloxane group content monomer, and molecular weight 1,000 example 2 Example 1, Except having used the following monomeric mixture as a dropped monomeric mixture, it carried out like Example 1 and the water dispersion of the light opalescence of 10% of a nonvolatile matter was obtained.

[0060]

Styrene Ten copies 28 copies of n-butyl methacrylate Acrylic acid Seven copies Vinyltrimetoxysilane 15-copy Silaplane FM-0711 40 copies Azobisisobutyronitrile In one-copy example 3 Example 1, Except having used the following monomeric mixture as a dropped monomeric mixture, it carried out like Example 1 and the water dispersion of the light opalescence of 10% of a nonvolatile matter was obtained.

[0061]

Styrene Ten copies N-butyl methacrylate 58 copies Acrylic acid Seven copies KBM-503 (notes 3) 15 copies Silaplane FM-0725 (notes 4) Ten copies Azobisisobutyronitrile One-copy (notes 3) KBM-503 : [Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make,] An alkoxy-silyl-groups content monomer, Silaplane (notes 4) FM-0725 : In the Chisso Corp. make, a poly dimethylsiloxane group content monomer, and molecular weight 10,000 example 4 Example 1, Except having used the following monomeric mixture as a dropped monomeric mixture, it carried out like Example 1 and the water dispersion of the light opalescence of 10% of a nonvolatile matter was obtained.

[0062]
Styrene Ten copies N-butyl methacrylate 62 copies Acrylic acid Seven copies KBM-502 Ten copies FAMAC (notes 5) Ten copies Azobisisobutyronitrile One-copy (notes 5) FAMAC : [Nippon Mektron, Ltd. make,] The polymerization reaction was performed in the flask by the same operation using the same monomeric mixture as perfluoroalkyl methacrylate and 60.7 % of the weight of fluorine concentration example 5 Example 1, and the almost water-white consistency copolymer solution of 56% of the nonvolatile matter was obtained. Then, the obtained resin solution was moved to the dilution tub, the "KF-355" (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, silicone series surface-active agent) 0.4 copy was added, and it agitated for 10 minutes. It cooled, after performing churning for 2 hours, keeping temperature at 50 ** after 820 copies of deionized water having added 9.8 copies of triethylamines continuously after that and carrying out temperature up to 50 **, and the colorless, almost translucent water dispersion of 10% of the nonvolatile matter was obtained.
[0063]The polymerization reaction was performed in the flask by the same operation using the same monomeric mixture as example 6 Example 1, and the almost water-white consistency copolymer solution of 56% of the nonvolatile matter was obtained. Then, the obtained resin solution was moved to the dilution tub, the "Fluorad FC-93" (Sumitomo 3M make, fluorochemical surfactant) 0.15 copy was added, and it agitated for 10 minutes. It cooled, after performing churning for 2 hours, keeping temperature at 50 ** after 820 copies of deionized water having added 9.8 copies of triethylamines continuously after that and carrying out temperature up to 50 **, and the colorless, almost translucent water dispersion of 10% of the nonvolatile matter was obtained.
[0064]Isopropyl alcohol 79 weight section was taught into the example 7 flask, and temperature up was carried out, agitating to flowing-back temperature (about 84 **). Subsequently, the following monomeric mixture was dropped for 4 hours, maintaining temperature at flowing-back temperature.
[0065]
Styrene Ten copies 30 copies of n-butyl methacrylate Methyl methacrylate Ten copies Acrylic acid Five copies KBM-502 Ten copies Silaplane FM-0711 35 copies Azobisisobutyronitrile After riping for 2 hours, maintaining at flowing-back temperature after that [one copy], to a room temperature. It cooled and the almost water-white consistency copolymer solution (A) of 56% of the nonvolatile matter was obtained. In another flask, except having used the following mixture as a dropped monomeric mixture, the polymerization reaction was performed like the copolymer solution (A), and the almost water-white consistency copolymer solution (B) of 56% of the nonvolatile matter was obtained.
[0066]
Styrene Five copies N-butyl methacrylate 26-copy methyl methacrylate 37 copies Acrylic acid 2-hydroxyethyl Seven copies Acrylic acid Ten copies KBM-502 15 copies Azobisisobutyronitrile 18 copies of copolymer solutions (A) obtained by the one-copy above like, And after teaching 162 copies of copolymer solutions (B) to a dilution tub, respectively and agitating them for 15 minutes, It cooled, after performing churning for 2 hours, keeping temperature at 50 ** after 816.5 copies of deionized water having added 13.3 copies of triethylamines continuously and carrying out temperature up to 50 **, and the water dispersion of the opalescence of 10% of a nonvolatile matter was obtained.
[0067]The polymerization reaction was performed in the flask by the same operation using the same monomeric mixture as example 8 Example 1, and the almost water-white consistency copolymer solution (C) of 56% of the nonvolatile matter was obtained.
[0068]In another flask, except having used the following mixture as a dropped monomeric mixture, the polymerization reaction was performed like the copolymer solution (C), and the almost water-white consistency copolymer solution (D) of 56% of the nonvolatile matter was obtained.
[0069]
N-butyl methacrylate 22 copies Methyl methacrylate 48 copies Acrylic acid 30 copies Azobisisobutyronitrile 108

copies of copolymer solutions (C) obtained by the one-copy above like, And after teaching 72 copies of copolymer solutions (D) to a dilution tub, respectively and agitating them for 15 minutes, It cooled, after performing churning for 2 hours, keeping temperature at 50 ** after 807.1 copies of deionized water having added 22.7 copies of triethylamines continuously and carrying out temperature up to 50 **, and the almost water-white water dispersion of 10% of the nonvolatile matter was obtained.

[0070]0.15 copy of dodecylbenzenesulfonic acid ammonium and 95 copies of deionized water were taught into the example 9 flask, and temperature up was carried out to 85 **. Then, after using the homomixer for 80 copies of water and distributing the following monomeric mixture, 1.0 copy of ammonium persulfate was added. The water dispersion was dropped into the flask over 5 hours, it was made to ripe for further 2 hours, and the emulsion of the opalescence of 39% of a nonvolatile matter was obtained. The obtained emulsion was diluted with deionized water to 10% of the nonvolatile matter, and was used for system performance testing.

[0071]

n-butyl methacrylate 25.5 copies Acrylic acid n-butyl . Copies [50.5] Acrylic Acid 2-Hydroxyethyl 3 Part Acrylic Acid 1 Part Silaplane FM-0711 10 Part KBM-503 10 Part Dodecylbenzenesulfonic Acid Ammonium In 8.7-Copy Comparative Example 1 Example 1, Although it carried out like Example 1 except having used the following monomeric mixture as a dropped monomeric mixture and the water dispersion was tried with the method of profitable, generation of a coarse particle and sedimentation took place and the water dispersion of the good state was not obtained.

[0072]

Styrene Ten copies 73 copies of n-butyl methacrylate Acrylic acid Seven copies Silaplane FM-0725 Ten copies Azobisisobutyronitrile In one-copy comparative example 2 Example 1, Although it carried out like Example 1 except having used the following monomeric mixture as a dropped monomeric mixture and the water dispersion was tried with the method of profitable, generation of a coarse particle and sedimentation took place and the water dispersion of the good state was not obtained.

[0073]

Styrene Ten copies 73 copies of n-butyl methacrylate Acrylic acid Seven copies Ten copies of FAMAC(s) Azobisisobutyronitrile In one-copy comparative example 3 Example 1, Except having used the following monomeric mixture as a dropped monomeric mixture, the polymerization reaction was performed in the flask by the same operation as Example 1, and the almost water-white consistency copolymer solution of 56% of the nonvolatile matter was obtained.

[0074]

N-butyl methacrylate 22 copies Methyl methacrylate 38 copies Acrylic acid 30 copies Silaplane FM-0711 Ten copies Azobisisobutyronitrile The resin solution obtained continuously one copy is moved to a dilution tub, It cooled, after performing churning for 2 hours, keeping temperature at 50 ** after adding 787.8 copies of deionized water, and 42 copies of triethylamines and carrying out temperature up to 50 **, and the almost water-white solution of 10% of the nonvolatile matter was obtained.

[0075]In comparative example 4 Example 1, except having used the following monomeric mixture as a dropped monomeric mixture, it carried out like Example 1 and the water dispersion with almost translucent colorlessness of 10% of the nonvolatile matter was obtained.

[0076]

Styrene Ten copies N-butyl methacrylate 48 copies Methyl methacrylate 20 copies Acrylic acid Seven copies KBM-502 15 copies Azobisisobutyronitrile Ethylene-glycol-monobutyl-ether 70 weight section is taught into one-copy comparative example 5 flask, Temperature up was carried out agitating to 95 **. Subsequently, the following monomeric mixture was dropped for 4 hours, keeping temperature at 95 **.

[0077]

Methyl methacrylate 42.5 copies N-butyl methacrylate 12.5 copies Acrylic acid 15 Part Acrylic acid 4-hydroxybutyl 30 Part Azobisisobutyronitrile After riping for 2 hours, keeping temperature at 95 ** after that [0.7 copy], it cools to a room temperature, After adding 21 copies of triethylamines as a neutralizer, it diluted with 45 copies of ethylene glycol monobutyl ether, and the almost water-white consistency resin solution of 43% of the nonvolatile matter was obtained. The obtained resin solution was diluted with deionized water to 10% of the nonvolatile matter, and was used for system performance testing.

[0078]0.15 copy of dodecylbenzenesulfonic acid ammonium and 95 copies of deionized water were taught into the comparative example 6 flask, and temperature up was carried out to 85 **. Then, after using the homomixer for 80 copies of water and distributing the following monomeric mixture, 1.0 copy of ammonium persulfate was added. The water dispersion was dropped into the flask over 5 hours, it was made to ripe for further 2 hours, and the emulsion of the opalescence of 39% of a nonvolatile matter was obtained. The obtained emulsion was diluted with deionized water to 10% of the nonvolatile matter, and was used for system performance testing.

[0079]

n-butyl methacrylate 25.5 copies Acrylic acid n-butyl . Copies [50.5] Acrylic Acid 2-Hydroxyethyl. 3 Part Acrylic Acid 1 Part Silaplane FM-0711 20 Part Dodecylbenzenesulfonic Acid Ammonium Water Dispersion or Solution of Examples 1-9 and Comparative Examples 3-6 Obtained as 8.7-Copy System-Performance-Testing above, All show good water dispersibility.

These were painted by a 50-micrometer applicator to the glass plate, respectively, and after making it dry at 100 ** for 2 hours, the following system performance testing was presented.

A result is shown in Table 1.

[0080](*1) Paint film appearance : viewing estimated and O and a gloss ****** private seal **** thing were made into x for the good thing.

[0081](*2) Water repellence : the waterdrop of 0.03 cc of deionized water was formed on each coated plate, and the angle of contact of waterdrop was measured with the harmony chemicals company make KONTAKU tongue guru meter DCCA type. It is shown that water repellence is so good that the numerical value of an angle of contact is large.

[0082](*3) Water resisting property : after ****(ing) each coated plate to 20 ** waterworks for 6 hours, what O, a white blush mark, and blistering are accepted to in what does not have abnormalities in the painted surface was made into x.

[0083]

[Table 1]

表 1

	実施例									比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	3	4	5	6
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
撥水性（°）	92	103	99	93	99	98	89	88	85	75	67	65	77
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×

[0084]In creation example 10 Example 1 of distemper, except having used the following monomeric mixture as a dropped monomeric mixture, it carried out like Example 1 and the colorless, almost translucent water dispersion of 10% of the nonvolatile matter was obtained.

[0085]

Styrene Ten copies 48 copies of n-butyl methacrylate Diacetone acrylamide Ten copies Acrylic acid Seven copies KBM-502 15 copies Silaplane FM-0711 Ten copies Azobisisobutyronitrile To the water dispersion obtained one

copy. 5.2 copies of adipic acid dihydrazide was added, it mixed, and the clear coating material was obtained. After painting this by a 50-micrometer applicator to the glass plate and making it dry at 100 ** for 2 hours, when the same system performance testing as the above was presented, paint film appearance and the water resisting property of all were O, and the water contact angle was 93 degrees.

[0086]

[Function and Effect(s) of the Invention]In the copolymer solution or the water dispersion of this invention. The difficulty of aqueous-izing by the water-repellent group introduced by the monomer (a), and moisture powder, The alkoxy silyl groups introduced into the copolymer by using a monomer (b) as a copolymerization ingredient hydrolyzes under existence of water, and turns into a silanol group, It can conquer, in order that this silanol group may raise water solubility or water dispersibility remarkably, and it can become possible to lessen the amount of copolymerization of the monomer (c) which has a functional group which moreover gives water solubility/water dispersibility, and water repellence can be raised. In the drying process of the coat by this copolymer solution or a water dispersion, in order to form the firm structure of cross linkage by the self-condensation reaction of silanol groups, the coat which shows a good water resisting property is obtained.

[0087]Therefore, the distemper constituent using the copolymer solution or the water dispersion of this invention as a vehicle component can form the coat excellent in water repellence and a water resisting property.

[Translation done.]

AQUEOUS SOLUTION OR AQUEOUS DISPERSION OF COPOLYMER HAVING WATER-REPELLING PROPERTY, ITS PRODUCTION AND AQUEOUS COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

Publication number: JP11124419
Publication date: 1999-05-11
Inventor: MIYATA NAOKI; NUMA NOBUSHIGE
Applicant: KANSAI PAINT CO LTD
Classification:
- international: ***C08K5/24; C08F220/10; C08F290/06; C08L33/06; C08L55/00; C09D4/06; C09D5/00; C09D133/06; C09D155/00;*** **C08K5/00; C08F220/00; C08F290/00; C08L33/00; C08L55/00; C09D4/06; C09D5/00; C09D133/06; C09D155/00;** (IPC1-7): C08F290/06; C08F220/10; C08K5/24; C08L33/06; C08L55/00; C09D4/06; C09D5/00, C09D133/06; C09D155/00; C08F212/08; C08F220/10; C08F220/06; C08F220/22; C08F220/42; C08F230/08
- european:
Application number: JP19970290018 19971022
Priority number(s): JP19970290018 19971022

View INPADOC patent family

Abstract of **JP11124419**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject aqueous solution useful as a coating resin capable of forming a coating film having excellent water-repellence and water resistance by copolymerizing a mixture containing a monomer having a specific structure, a monomer having an alkoxysilyl group, an ethylenic unsaturated monomer, etc. SOLUTION: The objective aqueous solution is produced by copolymerizing a monomer mixture containing (A) 3-70 wt.% of one or more monomers selected from the monomer of the formula I (R<1> is H or methyl; R<2> is phenyl or a 1-6C alkyl; n<1> is 1-10; n<2> is 5-200) and the formula II (R<3> is H or methyl; X is H or F; n<3> is 1-8; n<4> is 1-30), (B) 1-40 wt.% of a monomer having an alkoxysilyl group; (C) 1-25 wt.% of an &alpha ,&beta -ethylenic unsaturated monomer having a functional group selected from carboxyl group, sulfonic acid group and amino group and (D) 0-95 wt.% of other &alpha ,&beta -ethylenic unsaturated monomers.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報(Ａ)　(11)特許出願公開番号

特開平11－124419

(43)公開日　平成11年(1999)５月11日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	Ｆ１
Ｃ０８Ｆ 290/06		Ｃ０８Ｆ 290/06
220/10		220/10
Ｃ０８Ｋ 5/24		Ｃ０８Ｋ 5/24
Ｃ０８Ｌ 33/06		Ｃ０８Ｌ 33/06
55/00		55/00

審査請求　未請求　請求項の数11　ＯＬ　（全 12 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9－290018

(22)出願日　平成９年(1997)10月22日

(71)出願人　000001409
関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番１号

(72)発明者　宮田　直紀
神奈川県平塚市東八幡４丁目17番１号　関西ペイント株式会社内

(72)発明者　奴間　伸茂
神奈川県平塚市東八幡４丁目17番１号　関西ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】　撥水性を有する共重合体水溶液もしくは水分散液、及びその製造方法、及びこれを含む水性塗料組成物

(57)【要約】

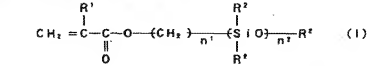
【課題】撥水性及び耐水性に優れた塗膜を形成し得る塗料用樹脂として有用な共重合体水溶液もしくは水分散液及びその製造方法、及びこれを含む水性塗料組成物を提供する。

【解決手段】（ａ）２種の撥水性を付与する単量体から選ばれる少なくとも１種の単量体を３～７０重量%、（ｂ）アルコキシシリル基を有する単量体を１～４０重量%、（ｃ）カルボキシル基、スルホン酸基及びアミノ基の群から選ばれる１種の官能基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体を１～２５重量%、および（ｄ）その他の共重合可能なα，β－エチレン性不飽和単量体を０～９５重量%含有する単量体混合物を共重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】　(a)下記の構造式(I)及び(II)で示される単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体を3～70重量%、

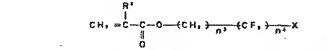
【化1】



(I)

(式中、R^1は水素原子又はメチル基を、R^2は同一又は異なってフェニル基又は炭素数1～6のアルキル基を、n_1は1～10の整数を、n^2は5～200の整数を夫々示す。)

【化2】



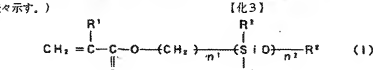
(II)

(式中、R^3は水素原子又はメチル基を、Xは水素原子又はフッ素原子を、n^3は1～8の整数を、n^4は1～30の整数を夫々示す。)

(b)アルコキシシリル基を有する単量体を1～40重量%、(c)カルボキシル基、スルホン酸基及びアミノ基の群から選ばれる1種の官能基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体を1～25重量%、および(d)その他の共重合可能なα，β－エチレン性不飽和単量体を0～95重量%含有する単量体混合物を共重合させることを特徴とする撥水性を有する共重合体水溶液もしくは水分散液。

【請求項2】　(a)下記の構造式(I)及び(II)で示される単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体を3～70重量%、

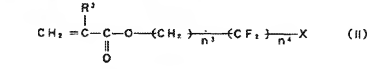
【化3】



(I)

(式中、R^1は水素原子又はメチル基を、R^2は同一又は異なってフェニル基又は炭素数1～6のアルキル基を、n^1は1～10の整数を、n^2は5～200の整数を夫々示す。)

【化4】



(II)

(式中、R^3は水素原子又はメチル基を、Xは水素原子又はフッ素原子を、n^3は1～8の整数を、n_4は1～30の整数を夫々示す。)

(b)アルコキシシリル基を有する単量体を1～40重量%、(c)カルボキシル基、スルホン酸基及びアミノ基の群から選ばれる1種の官能基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体を1～25重量%、および(d)その他の共重合可能なα，β－エチレン性不飽和単量体を0～95重量%を含有する単量体混合物を、有機溶剤中でラジカル重合を行って得られる共重合体(A)溶液に、水および中和剤を添加して水溶化、もしくは水分散化することを特徴とする撥水性を有する共重合体水溶液もしくは水分散液の製造方法。

【請求項3】　有機溶剤が炭素数1～8のアルコールを10重量%以上含有する請求項2記載の共重合体水溶液もしくは水分散液の製造方法。

【請求項4】　共重合体(A)溶液に、撥水性基を含まない水溶化もしくは水分散化可能な樹脂(B)溶液を混合した後、水および中和剤を添加して水溶化、もしくは水分散化する請求項2又は3記載の共重合体水溶液もしくは水分散液の製造方法。

【請求項5】　共重合体(A)溶液に、もしくは共重合体(A)及び(B)の混合溶液に、撥水性基を有する界面活性剤を添加した後に水溶化もしくは水分散させる請求項2ないし4のいずれか1項記載の共重合体水溶液もしくは水分散液の製造方法。

【請求項6】　界面活性剤が、下記構造式(VI)で示される撥水性基を有するものである請求項5記載の共重合体水溶液もしくは水分散液の製造方法。

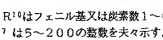
【化5】

(VI)

(式中、R^{10}はフェニル基又は炭素数1～6のアルキル基を、n^7は5～200の整数を夫々示す。)

【請求項7】　界面活性剤が、下記構造式(VII)で示される撥水性基を有するものである請求項5記載の共重合体水溶液もしくは水分散液の製造方法。

【化6】



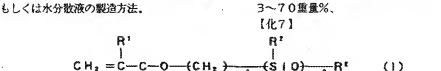
(VII)

(式中、R^9は水素原子又はフッ素原子を、n^8は1～30の整数を夫々示す。)

【請求項8】　請求項1記載の共重合体水溶液もしくは水分散液を乳化重合法を用いて得る共重合体水溶液もしくは水分散液の製造方法。

【請求項9】　(a)下記の構造式(I)及び(II)で示される単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体を3～70重量%、

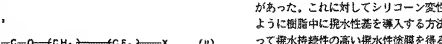
【化7】



(I)

(式中、R^1は水素原子又はメチル基を、R^2は同一又は異なってフェニル基又は炭素数1～6のアルキル基を、n^1は1～10の整数を、n^2は5～200の整数を夫々示す。)

【化8】



(II)

(式中、R^3は水素原子又はメチル基を、Xは水素原子又はフッ素原子を、n^3は1～8の整数を、n^4は1～30の整数を夫々示す。)

(b)アルコキシシリル基を有する単量体を1～40重量%、(c)カルボキシル基、スルホン酸基及びアミノ基の群から選ばれる1種の官能基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体を1～25重量%、および(d)その他の共重合可能なα，β－エチレン性不飽和単量体を0～95重量%含有する単量体混合物を共重合してなる撥水性を有する共重合体水溶液もしくは水分散液をビヒクル成分として含有してなる水性塗料組成物。

【請求項10】　単量体混合物が、(e)カルボニル基を有する単量体を1～30重量%含有する請求項9記載の水性塗料組成物。

【請求項11】　架橋剤として、1分子中に少なくとも2個の－NH－NH_2含有基を有するヒドラジン誘導体を含有する請求項10記載の水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、撥水性を有する共重合体水溶液もしくは水分散液に関し、詳しくは撥水性及び耐水性に優れた塗膜を形成し得る塗料用樹脂として有用な共重合体水溶液もしくは水分散液及びその製造方法、及びこれを含む水性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来技術及びその課題】ポリジメチルシロキサンに代表されるような低分子量の撥水剤を塗料に混合することにより乾燥塗膜に撥水性を付与する方法は従来からよく知られているが、経時で撥水性が低下するなどの問題点があった。これに対してシリコーン変性アクリル樹脂のように樹脂中に撥水性基を導入する方法をとることによって撥水持続性の高い撥水性塗膜を得ることが可能である。

【0003】大気汚染防止および塗装時の衛生の面から、また防災上からもこのような撥水性樹脂の水性化が強く求められているが、従来の撥水性樹脂は一般に疎水性が強く、水溶化、水分散が難しい。このような問題点を解決する手段として、例えば特開平2－150475号公報では、オルガノポリシロキサンマクロモノマーとα，β－エチレン性不飽和単量体を乳化重合させることによる水性化の方法が開示されている。しかしながらこの方法では、親水性の高い界面活性剤を使用せざるを得ず、十分な撥水性を示すまでには到らなかった。またカルボキシル基等の親水性官能基導入により撥水性樹脂を自己乳化させる方法もあるが、極端に高い樹脂酸価が必要となり、耐水性の面から好ましい方法とは言えなかった。

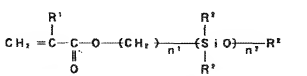
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、撥水性を付与する単量体及びアルコキシシリル基を有する単量体を必須とすることにより、塗膜に優れた撥水性及び耐水性を付与しうる水性樹脂が得られることを見出し本発明に到達した。

【0005】即ち本発明は、(a)下記の構造式(I)及び(II)で示される単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体を3～70重量%、

【0006】

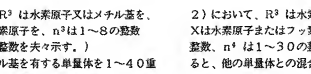
【化9】



【0007】（式中、R^1は水素原子又はメチル基を、R^2は同一又は異なってフェニル基又は炭素数1～6のアルキル基を、n^1は1～10の整数を、n^2は5～200の整数を夫々示す。）

【0008】

【化10】



【0009】（式中、R^3は水素原子又はメチル基を、Xは水素原子又はフッ素原子を、n^3は1～8の整数を、n^4は1～30の整数を夫々示す。）

（b）アルコキシシリル基を有する単量体を1～40重量%、（c）カルボキシル基、スルホン酸基及びアミノ基の群から選ばれる1種の官能基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体を1～25重量%、および（d）その他の共重合可能なα，β－エチレン性不飽和単量体を0～95重量%含有する単量体混合物を共重合することを特徴とする親水性を有する共重合体水溶液もしくは水分散液、及びその製造方法、及び該共重合体水溶液もしくは水分散液をビヒクル成分として含有する水性塗料組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において上記の構造式（I）及び（II）で示される単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体（a）は、共重合体に親水性を付与するものであり、上記構造式（I）で示されるポリシロキサン鎖を有する単量体（a－1）及び上記構造式（II）で示されるフッ素を含有する単量体（a－2）のいずれか1方又は両方を使用できる。

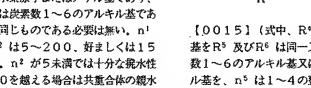
【0011】上記構造式（I）で示される単量体（a－1）において、R^1は水素原子またはメチル基であり、R^2はフェニル基またはは炭素数1～6のアルキル基であるが、必ずしも互いに同じものである必要は無い。n^1は1～10の整数、n^2は5～200、好ましくは15～150の整数である。n^2が5未満では十分な親水性が得られず、逆に200を越える場合は共重合体の親水性が不足し、水溶性もしくは水分散性不良となるので望ましくない。該単量体（a－1）の具体例として、市販品では、「サイラプレーンFM－0711」、「サイラプレーンFM－0721」、「サイラプレーンFM－0725」（いずれもチッソ社製）等が挙げられる。

【0012】上記構造式（II）で示される単量体（a－2）において、R^3は水素原子またはメチル基であり、Xは水素原子またはフッ素原子である。n^3は1～8の整数、n^4は1～30の整数である。n^4が30を越えると、他の単量体との混合性や共重合性が劣り、また親水性が不足するため水溶性もしくは水分散性不良となるので望ましくない。該単量体（a－2）の具体例として、例えば2，2，2－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2，2，3，3－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2－（ペンタデカフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート、2－（ノナデカフルオロデシル）エチル（メタ）アクリレートなど、市販品では「FAMAC」（日本メクトロン社製）、「ビスコート8FM」、「ビスコート17FM」（いずれも大阪有機化学工業社製）などが挙げられる。

【0013】本発明においてアルコキシシリル基を有する単量体（b）は、下記構造式（III）で示されるアルコキシシリル基を有するものであり、

【0014】

【化11】

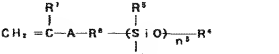


【0015】（式中、R^4は炭素数1～10のアルキル基をR^5及びR^6は同一又は異なってフェニル基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシル基を、n^5は1～4の整数を夫々示す。また、n^5が2以上のとき、R^6同志及びR^6は同志は同じであっても異なっていてもよい。）

その代表例としては下記構造式（IV）及び（V）で示される単量体を挙げることができる。

【0016】

【化12】

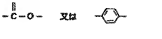


(IV)

【0017】（式中、Aは、

【0018】

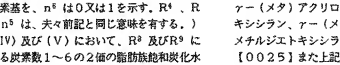
【化13】



【0019】を示す。R^7は水素原子又はメチル基を、R^8は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を夫々示す。R^4、R^5、R^6及びn^5は、夫々前記と同じ意味を有する。）

【0020】

【化14】



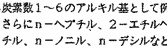
(V)

【0021】（式中、R^9は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を、n^6は0又は1を示す。R^4、R^5、R^6及びn^5は、夫々前記と同じ意味を有する。）上記構造式（IV）及び（V）において、R^8及びR^9によって示される炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基としては、直鎖又は分枝状のアルキレン基、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、1，2－，1，3－又は2，3－ブチレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基などを挙げられる。R^5及びR^6で示される炭素数1～6のアルキル基としては、直鎖又は分枝状のアルキル基、例えばメチル、エチル、n－プロピル、イソプロピル、n－，i－，sec－又はtert－ブチル、n－ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、n－ヘキシル、イソヘキシル、1－メチルペンチルなどが挙げられる。R^4で示される炭素数1～10のアルキル基としては、R^5及びR^6で示される炭素数1～6のアルキル基として例示したものの他に、さらにn－ヘプチル、2－エチルヘキシル、n－オクチル、n－ノニル、n－デシルなどが挙げられる。R^5及びR^6で示される炭素数1～10のアルコキシル基としては、直鎖又は分枝状のアルコキシル基、例えばメトキシ、エトキシ、n－プロポキシ、イソプロポキシ、n－，i－，sec－又はtert－ブトキシ、n－ペントキシ、イソペントキシ、n－ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、n－オクチルオキシなどが挙げられる。

【0022】上記構造式（IV）の単量体のうちAが

【0023】

【化15】

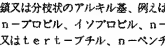


【0024】であるものとしては、例えばβ－（メタ）アクリロイルオキシエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランなどが好適に例示できる。

【0025】また上記構造式（IV）の単量体のうちAが

【0026】

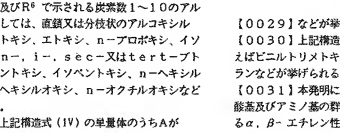
【化16】



【0027】であるものとしては、例えば

【0028】

【化17】



【0029】などが挙げられる。

【0030】上記構造式（V）の単量体としては、たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0031】本発明においてカルボキシル基、スルホン酸基及びアミノ基の群から選ばれる1種の官能基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体（c）は、共重合体の水溶性もしくは水分散性を向上させるものであり、カルボキシル基を有する単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2－カルボキシルエチル（メタ）アクリレート、2－カルボキシルプロピル（メタ）アクリレート、5－カルボキシルペンチル（メタ）アクリレート、水酸基を有する不飽和単量体と無水2官能カルボン酸（例え

ば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水フタル酸等）との等モル付加物などが挙げられ、スルホン酸基を有する単量体としては、例えば2－（メタ）アクリロキシエチルスルホン酸などが挙げられる。またアミノ基を有する単量体としては、例えばジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t－ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００３２】本発明においてその他の共重合可能なα，β－エチレン性不飽和単量体（ｄ）としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸n－オクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸メトキシブチル、（メタ）アクリル酸エトキシブチル、（メタ）アクリル酸2－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリエーテルポリオールと（メタ）アクリル酸とのエステル、などの（メタ）アクリル酸エステル類；エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニルなどのビニルエステル類；酢酸イソプロペニルなどのプロペニルエステル、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、α－クロルスチレンなどが挙げられ、これらは１種あるいは２種以上を目的に応じて適宜選択して用いることができる。

【００３３】上記単量体類の共重合割合は、単量体（ａ）を３～７０重量％、好ましくは５～４０重量％、単量体（ｂ）を１～４０重量％、好ましくは３～２０重量％、単量体（ｃ）を１～２５重量％、好ましくは５～１５重量％、及び単量体（ｄ）を０～９５重量％、好ましくは２０～７０重量％である。単量体（ａ）が３重量％未満では、十分な脆水性が得られず、逆に７０重量％を越えると共重合体の水溶化もしくは水分散化が困難になるので好ましくない。単量体（ｂ）が１重量％未満では、共重合体水溶（水分散）液の水溶性もしくは水分散性が不良となり、逆に４０重量％を越えると共重合体の重合工程や水溶化・水分散化工程でアルコキシシリル基の加水分解や自己縮合反応が生じゲル化しやすくなるので好ましくない。単量体（ｃ）が１重量％未満では、共重合体の水溶化もしくは水分散化が困難になり、逆に２５重量％を越えると十分な脆水性が得られず、さらに耐水性も著しく低下するので好ましくない。

【００３４】本発明の共重合体水溶液もしくは水分散液は、上記単量体（ａ）～（ｄ）の混合物を用いて、①溶液重合後に中和剤を用いて水溶化もしくは水分散化する方法、②界面活性剤を使用する乳化重合法などの方法により製造することができる。特に本発明では、得られる塗膜の脆水性、耐水性の点からは、①の方法、即ち上述の単量体混合物を有機溶剤中で重合開始剤存在下でラジカル重合を行なって共重合体（Ａ）溶液を得た後、これに水及び中和剤を添加して水溶化もしくは水分散する共重合体水溶液もしくは水分散液の製造方法を提供するものである。

【００３５】本発明の製造方法によれば脆水性や耐水性に悪影響をおよぼす界面活性剤を用いることなく本発明の共重合体水溶液あるいは水分散液を製造することができる。

【００３６】本発明方法において、ラジカル重合時に使用する有機溶剤としては、アルコール系、セロソルブ系、カルビトール系、セロソルブアセテート系などが使用でき、特に有機溶剤中に炭素数１～８のアルコールを１０重量％以上、好ましくは３０重量％以上含有することが望ましい。ラジカル重合開始剤としては、例えば２，２－アゾビスイソブチロニトリル、２，２－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系重合開始剤、あるいはラウロイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパー２－エチルヘキサネート、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物系の開始剤が使用できる。該ラジカル重合開始剤濃度は、単量体１００重量部に対して０．３～１０重量部が好ましい。

【００３７】本発明方法において、水溶化もしくは水分散に際して使用される中和剤としては、単量体（ｃ）がカルボキシル基、スルホン酸基を有する場合には、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノールなどのアミンや、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が使用でき、単量体（ｃ）がアミノ基を有する場合には、例えば塩酸、硫酸、リン酸、等の無機酸や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリメチル酢酸、（メタ）アクリル酸、乳酸等の有機酸が使用できる。

【００３８】上記ラジカル重合によって得られた共重合体（Ａ）を水溶化もしくは水分散する場合、例えば共重合体（Ａ）溶液を撹拌しながら中和剤を添加して中和を行った後、水を添加するか、中和した共重合体（Ａ）を水中に徐々に添加することで相転換することも可能であるが、この場合アルコキシシリル基の加水分解及び縮合反応が急速に進行し、増粘、ゲル化するおそれがあるので、それを防止するために中和及び水添加をできるだけ短時間で行うことが望ましい。具体的には、中和剤添加から水による相転換までの時間は、反応容器、撹拌条件、雰囲気温度によって異なるが、一般には２４時間以内、好ましくは１０時間以内とするのが好都合である。上記共重合体（Ａ）溶液を、増粘やゲル化させずに水溶化もしくは水分散させる最も好ましい方法は、共重合体（Ａ）溶液に水を添加し、その後に中和剤を添加する方法である。この方法によればアルコキシシリル基の加水分解触媒としても作用し架橋を促進する中和剤が水分散後に配合されるので、シラノール基が安定に存在しうることから増粘、ゲル化を防止できる。

【００３９】また本発明方法においては、共重合体（Ａ）溶液に、親水性基を含まない水溶化もしくは水分散化可能な樹脂（Ｂ）溶液を混合してから、該混合物に水および中和剤を添加して水溶化もしくは水分散化して製造することができる。

【００４０】該樹脂（Ｂ）としては、共重合体（Ａ）と十分混合するものであれば特に制限はなく、例えば水溶性／水分散性を付与する単量体及びその他の単量体を共重合することにより得られる共重合体、具体的には前記単量体（ｃ）及び単量体（ｂ）、（ｄ）に列記の中から適宜選択して共重合することにより得られる共重合体を使用することができる。共重合反応は共重合体（Ａ）と同様にして行うことができる。

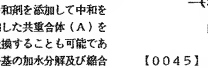
【００４１】上記樹脂（Ｂ）を用いる場合、樹脂（Ｂ）の使用割合は、共重合体（Ａ）との合計樹脂固形分中に９５重量％以下、好ましくは８０重量％以下となるようにするのが望ましい。該樹脂（Ｂ）の使用割合が９５重量％を越えると十分な親水性を得られない場合があるので望ましくない。

【００４２】さらに本発明方法において、上記共重合体（Ａ）の水溶化もしくは水分散化に際して特に該膜形成初期の親水性を向上させる目的で、共重合体（Ａ）溶液もしくは共重合体（Ａ）及び樹脂（Ｂ）の混合溶液に親水性基を有する界面活性剤を添加してから水溶化もしくは水分散化することができる。

【００４３】該界面活性剤としては、例えば下記構造式（Ⅵ）または（Ⅶ）で示される親水性基を有するものが使用できる。

【００４４】

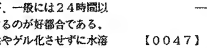
【化１８】



【００４５】（式中、R^{18}はフェニル基又は炭素数１～６のアルキル基を、n^7は５～２００の整数を夫々示す。）

【００４６】

【化１９】



【００４７】（式中、Ｙは水素原子又はフッ素原子を、n^8は１～３０の整数を夫々示す。）下記構造式（Ⅵ）で示される界面活性剤としては、具体的には、例えばポリエーテル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイルなどが挙げられる。下記構造式（Ⅶ）で示される界面活性剤としては、具体的には、例えばパーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩などが挙げられる。該界面活性剤の添加量は、樹脂固形分に対して１０重量％以下、好ましくは５重量％以下であることが望ましい。該添加量が１０重量％を越えると得られる塗膜の親水性及び耐水性が低下するので望ましくない。

【００４８】一方本発明では、前記(2)の製造方法、即ち水を媒体として、これに乳化剤を用いて前記単量体（ａ）～（ｄ）の混合物を分散乳化させ、水溶性の重合開始剤を加えて５０～９０℃で加熱することによって行われる乳化重合法をも提供するものである。レドックス開始剤を用いると室温で行なうことも可能である。乳化剤としては、例えば高級アルコールの硫酸塩、アルキルスルホン酸塩などのアニオン界面活性剤や、ポリオキシエチレンの各種アルキルエーテル、アルキルエステル、アルキルアリルエーテルなどの非イオン界面活性剤、及び重合性不飽和基を有する反応性界面活性剤などが使用される。重合開始剤としては、例えば過酸化水素、過硫酸アンモニウム、クメンヒドロパーオキシド、あるいは水溶性レドックス開始剤などが用いられる。

【００４９】次いで本発明では、上記の通り製造される共重合体水溶液もしくは水分散液をピルクル成分として含む水性塗料組成物を提供するものである。

【００５０】上記共重合体水溶液もしくは水分散液の製造に用いられる単量体（ａ）～（ｄ）の混合物には、さらに耐水性などの点からカルボニル基を有する単量体（ｅ）を、必要に応じて１～３０重量％、好ましくは５～２０重量％含有することができる。

【００５１】カルボニル基を有する単量体（ｅ）としては、例えばアクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、４～７個

の炭素原子を有するビニルアルキルケトン（例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン）等が挙げられる。このうち特にダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミドが好適である。

【００５２】本発明の水性塗料組成物は、上記カルボニル基が共重合体に導入された場合には、架橋剤として、１分子中に少なくとも２個の－ＮＨ－NH_2 含有基を有するヒドラジン誘導体を含有することができる。ここで－ＮＨ－NH_2 含有基には、ヒドラジド基、セミカルバジド基が含まれる。

【００５３】該ヒドラジン誘導体としては、例えば蓚酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等の２～１８個の炭素原子を有する飽和脂肪族カルボン酸ジヒドラジド；マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等のモノオレフィン性不飽和ジカルボン酸ジヒドラジド；フタル酸、テレフタル酸またはイソフタル酸ジヒドラジド、ならびにピロメリット酸のジヒドラジド、トリヒドラジドまたはテトラヒドラジド；ニトリロトリヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、１，２，４－ベンゼントリヒドラジド、エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、１，４，５，８－ナフトエ酸テトラヒドラジド、カルボン酸低級アルキルエステル基を有する低重合体をヒドラジンまたはヒドラジン水化物（ヒドラジンヒドラード）と反応させてなるポリヒドラジド（特公昭５２－２２８７８号参照）；炭酸ジヒドラジド、ビスセミカルバジド；ヘキサメチレンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート及びそれより誘導されるポリイソシアネート化合物にヒドラジン化合物や上記例示のジヒドラジドを過剰に反応させて得られる多官能セミカルバジド、該ポリイソシアネート化合物とポリエーテルポリオール類やポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類等の親水性基を含む活性水素化合物との反応物中のイソシアネート基に上記例示のジヒドラジドを過剰に反応させて得られる水系多官能セミカルバジド、或いは該多官能セミカルバジドと水系多官能セミカルバジドとの混合物（特開平８－１５１３５８号、特開平８－２４５８７８号参照）等が挙げられる。

【００５４】該ヒドラジン誘導体は、前記共重合体水溶液もしくは水分散液中に含まれるカルボニル基の１モルに対してヒドラジン誘導体中の－ＮＨ－NH_2 基が０．０１～２モル、好ましくは０．０５～１．５モルとなるように配合される。

【００５５】本発明の水性塗料組成物には、さらに必要に応じて、顔料、充填剤、骨材、顔料分散剤、湿潤剤、消泡剤、可塑剤、造膜助剤、有機溶剤、防腐剤、防かび剤、ｐＨ調整剤、防錆剤、硬化触媒などの塗料用添加剤を適宜選択し組合わせて配合することができる。

【００５６】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。「部」及び「％」はそれぞれ「重量部」及び「重量％」を意味する。

【００５７】共重合体水分散液の製造

実施例１

フラスコ中にイソプロピルアルコール７９重量部を仕込み、還流温度（約８４℃）まで撹拌を行いながら昇温した。次いで温度を還流温度に保ちながら下記単量体混合物を４時間滴下した。

【００５８】

スチレン	１０部
メタクリル酸ｎ－ブチル	５８部
アクリル酸	７部
ＫＢＭ－５０２　（注１）	１５部
サイラプレーンＦＭ－０７１１（注２）	１０部
アゾビスイソブチロニトリル	１部

その後還流温度に保ちながら２時間熟成した後室温まで冷却し、不揮発分５６％のほぼ無色透明の粘稠な共重合体溶液を得た。続いて得られた共重合体溶液を希釈槽に移し、脱イオン水８２０部、続いてトリエチルアミン９．８部を加えて５０℃に昇温したのち、温度を５０℃に保ちながら２時間撹拌を行ってから冷却し、不揮発分１０％のほぼ無色の半透明な水分散液を得た。

【００５９】（注１）ＫＢＭ－５０２：信越化学工業社製、アルコキシシリル基含有単量体、

スチレン	１０部
メタクリル酸ｎ－ブチル	２８部
アクリル酸	７部
ビニルトリメトキシシラン	１５部

（注２）サイラプレーンＦＭ－０７１１：チッソ社製、ポリジメチルシロキサン基含有単量体、分子量１，０００

実施例２

実施例１において、滴下する単量体混合物として下記の単量体混合物を用いた以外は実施例１と同様にして行い、不揮発分１０％のうすい乳白色の水分散液を得た。

【００６０】

スチレン	１０部
メタクリル酸ｎ－ブチル	２８部
アクリル酸	７部
ビニルトリメトキシシラン	１５部

サイラプレーンFM－0711　40部
アゾビスイソブチロニトリル　1部

実施例3
実施例1において、滴下する単量体混合物として下記の単量体混合物を用いた以外は実施例1と同様にして行い、不揮発分10%のうすい乳白色の水分散液を得た。

【0061】

スチレン　10部
メタクリル酸n－ブチル　58部
アクリル酸　7部
KBM－503　（注3）　15部
サイラプレーンFM－0725　（注4）　10部
アゾビスイソブチロニトリル　1部

（注3）KBM－503：信越化学工業社製、アルコキシシリル基含有単量体、
（注4）サイラプレーンFM－0725：チッソ社製、ポリジメチルシロキサン基含有単量体、分子量10，000

実施例4
実施例1において、滴下する単量体混合物として下記の単量体混合物を用いた以外は実施例1と同様にして行い、不揮発分10%のうすい乳白色の水分散液を得た。

【0062】

スチレン　10部
メタクリル酸n－ブチル　62部
アクリル酸　7部
KBM－502　10部
FAMAC　（注5）　10部
アゾビスイソブチロニトリル　1部

（注5）FAMAC：日本メクトロン社製、パーフルオロアルキルメタクリレート、フッ素濃度60．7重量%
ラスコ中で重合反応を行い、不揮発分56%のほぼ無色透明の粘稠な共重合体溶液を得た。続いて得られた樹脂溶液を希釈槽に移し、「フロラードFC－93」（住友スリーエム社製、フッ素系界面活性剤）0．15部を添加して10分間撹拌した。その後脱イオン水820部、続いてトリエチルアミン9．8部を加えて50℃に昇温したのち温度を50℃に保ちながら2時間撹拌を行ってから冷却し、不揮発分10%のほぼ無色の半透明な水分散液を得た。

実施例5
実施例1と同様の単量体混合物を用いて同様の操作でフラスコ中で重合反応を行い、不揮発分56%のほぼ無色透明の粘稠な共重合体溶液を得た。続いて得られた樹脂溶液を希釈槽に移し、「KF－355」（信越化学工業社製、シリコーン系界面活性剤）0．4部を添加して10分間撹拌した。その後脱イオン水820部、続いてトリエチルアミン9．8部を加えて50℃に昇温したのち温度を50℃に保ちながら2時間撹拌を行ってから冷却し、不揮発分10%のほぼ無色の半透明な水分散液を得た。

【0063】実施例6
実施例1と同様の単量体混合物を用いて同様の操作でフラスコ中にイソプロピルアルコール79重量部を仕込み、還流温度（約84℃）まで撹拌を行いながら昇温した。次いで温度を還流温度に保ちながら下記単量体混合物を4時間滴下した。

【0065】

スチレン　10部
メタクリル酸n－ブチル　30部
メタクリル酸メチル　10部
アクリル酸　5部
KBM－502　10部
サイラプレーンFM－0711　35部
アゾビスイソブチロニトリル　1部

その後還流温度に保ちながら2時間熟成した後室温まで冷却し、不揮発分56%のほぼ無色透明の粘稠な共重合体溶液（A）を得た。別フラスコにおいて、滴下する単量体混合物として下記混合物を用いた以外は共重合体溶液（A）と同様にして重合反応を行い、不揮発分56%のほぼ無色透明の粘稠な共重合体溶液（B）を得た。

【0066】

スチレン　5部
メタクリル酸n－ブチル　26部

メタクリル酸メチル	37部
アクリル酸2-ヒドロキシエチル	7部
アクリル酸	10部
KBM－502	15部
アゾビスイソブチロニトリル	1部

上記にように得られた共重合体溶液（A）18部、及び共重合体溶液（B）162部を希釈槽に夫々仕込み、15分間撹拌してから、脱イオン水816．5部、続いてトリエチルアミン13．3部を加えて50℃に昇温したのち温度を50℃に保ちながら2時間撹拌を行ってから冷却し、不揮発分10%の乳白色の水分散液を得た。

【0067】実施例8

実施例1と同様の単量体混合物を用いて同様の操作でフラスコ中で重合反応を行い、不揮発分56%のほぼ無色透明の粘調な共重合体溶液（C）を得た。

【0068】別フラスコにおいて、滴下する単量体混合物として下記混合物を用いた以外は共重合体溶液（C）と同様にして重合反応を行い、不揮発分56%のほぼ無色透明の粘調な共重合体溶液（D）を得た。

【0069】

メタクリル酸n－ブチル	22部
メタクリル酸メチル	48部
アクリル酸	30部
アゾビスイソブチロニトリル	1部

上記にように得られた共重合体溶液（C）108部、及び共重合体溶液（D）72部を希釈槽に夫々仕込み、15分間撹拌してから、脱イオン水807．1部、続いてトリエチルアミン22．7部を加えて50℃に昇温したのち温度を50℃に保ちながら2時間撹拌を行ってから冷却し、不揮発分10%のほぼ無色透明な水分散液を得た。

【0070】実施例9

フラスコ中にドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム0．15部と脱イオン水95部を仕込み、85℃に昇温した。続いて下記の単量体混合物を水80部にホモミキサーを用いて分散してから過硫酸アンモニウム1．0部を添加した。その水分散液を5時間かけてフラスコ中に滴下し、さらに2時間熟成させて不揮発分39%の乳白色のエマルションを得た。得られたエマルションは脱イオン水で不揮発分10%に希釈して性能試験に用いた。

【0071】

メタクリル酸n－ブチル	25．5部
アクリル酸n－ブチル	50．5部
アクリル酸2－ヒドロキシエチル	3　部
アクリル酸	1　部
サイラプレーンFM－0711	10　部
KBM－503	10　部
ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム	8．7部

比較例1

実施例1において、滴下する単量体混合物として下記の単量体混合物を用いた以外は実施例1と同様にして行い、水分散液を得ようと試みたが、粗大粒子の生成、沈降が起こり、良好な状態の水分散液は得られなかった。

【0072】

スチレン	10部
メタクリル酸n－ブチル	73部
アクリル酸	7部
サイラプレーンFM－0725	10部
アゾビスイソブチロニトリル	1部

比較例2

実施例1において、滴下する単量体混合物として下記の単量体混合物を用いた以外は実施例1と同様にして行い、水分散液を得ようと試みたが、粗大粒子の生成、沈降が起こり、良好な状態の水分散液は得られなかった。

【0073】

スチレン	10部
メタクリル酸n－ブチル	73部
アクリル酸	7部
FAMAC	10部
アゾビスイソブチロニトリル	1部

比較例3

実施例1において、滴下する単量体混合物として下記の

単量体混合物を用いた以外は実施例1と同様の操作でフラスコ中で重合反応を行い、不揮発分56%のほぼ無色

メタクリル酸n－ブチル	22部
メタクリル酸メチル	38部
アクリル酸	30部
サイラプレーンFM－0711	10部
アゾビスイソブチロニトリル	1部

続いて得られた樹脂溶液を希釈槽に移し、脱イオン水787．8部、トリエチルアミン42部を加えて50℃に昇温したのち温度を50℃に保ちながら2時間撹拌を行ってから冷却し、不揮発分10%のほぼ無色透明な水溶液を得た。

【0075】比較例4

スチレン	10部
メタクリル酸n－ブチル	48部
メタクリル酸メチル	20部
アクリル酸	7部
KBM－502	15部
アゾビスイソブチロニトリル	1部

比較例5

フラスコ中にエチレングリコールモノブチルエーテル70重量部を仕込み、95℃まで撹拌を行いながら昇温し

メタクリル酸メチル	42．5部
メタクリル酸n－ブチル	12．5部
アクリル酸	15　部
アクリル酸4－ヒドロキシブチル	30　部
アゾビスイソブチロニトリル	0．7部

その後温度を95℃に保ちながら2時間熟成した後室温まで冷却し、中和剤としてトリエチルアミン21部を加えた後、エチレングリコールモノブチルエーテル45部で希釈して不揮発分43%のほぼ無色透明の粘調な樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を脱イオン水で不揮発分10%に希釈して性能試験に用いた。

【0078】比較例6

フラスコ中にドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム0．15部と脱イオン水95部を仕込み、85℃に昇温した。続いて下記の単量体混合物を水80部にホモミキサーを用いて分散してから過硫酸アンモニウム1．0部を添加した。その水分散液を5時間かけてフラスコ中に滴下し、さらに2時間熟成させて不揮発分39%の乳白色のエマルションを得た。得られたエマルションは脱イオン水で不揮発分10%に希釈して性能試験に用いた。

メタクリル酸n－ブチル	25．5部
アクリル酸n－ブチル	50．5部
アクリル酸2－ヒドロキシエチル	3　部
アクリル酸	1　部
サイラプレーンFM－0711	20　部
ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム	8．7部

【0079】

性能試験

上記の通り得られた実施例1～9および比較例3～6の水分散液もしくは水溶液は、いずれも良好な水分散性を示しており、これらをガラス板に50μmアプリケーターで丸々塗装し、100℃で2時間乾燥させた後、下記の性能試験に供した。結果を表1に示す。

【0080】（＊1）塗膜外観：目視で評価し、良好なものを○、ツヤびけが認められるものを×とした。

【0081】（＊2）撥水性：各塗装板上に0．03cの脱イオン水の水滴を形成し、水滴の接触角を協和化学社製コンタクタングルメーターDCCA型にて測定した。接触角の数値が大きい程撥水性良好であることを示す。

【0082】（＊3）耐水性：各塗装板を20℃の上水に6時間浸水した後、塗面に異常のないものを○、白化やフクレが認められるものを×とした。

【0083】

【表1】

表1

	実施例									比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	3	4	5	6
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
撥水性（°）	92	103	99	93	99	98	89	88	85	75	67	65	77
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×

【００８４】水性塗料の作成
実施例１０
実施例１において、滴下する単量体混合物として下記の単量体混合物を用いた以外は実施例１と同様にして行い、不揮発分１０％のほぼ無色の半透明な水分散液を得た。

スチレン　　１０部
メタクリル酸ｎ－ブチル　　４８部
ダイアセトンアクリルアミド　　１０部
アクリル酸　　７部
ＫＢＭ－５０２　　１５部
サイラプレーンＦＭ－０７１１　　１０部
アゾビスイソブチロニトリル　　１部

【００８５】
得られた水分散液に、アジピン酸ジヒドラジド５．２部を加えて混合してクリヤー塗料を得た。これをガラス板に５０μｍアプリケーターで塗装し、１００℃で２時間乾燥させた後、上記と同様の性能試験に供したところ、塗膜外観及び耐水性はいずれも○であり、水接触角は９３°であった。
【００８６】
【作用及び発明の効果】本発明の共重合体水溶液もしくは水分散液では、単量体（ａ）により導入された撥水性基による水溶化、水分散の難しさを、単量体（ｂ）を共重合成分とすることで共重合体中に導入されたアルコキシシリル基が水の存在下で加水分解してシラノール基となり、このシラノール基が水溶性もしくは水分散性を著しく向上させるために克服でき、しかも水溶性／水分散性を付与する官能基を有する単量体（ｃ）の共重合量を少なくすることが可能となり撥水性を向上させることができる。また該共重合体水溶液もしくは水分散液による塗膜の乾燥過程においては、シラノール基同士の自己縮合反応により強固な架橋構造を形成するため、良好な耐水性を示す塗膜が得られる。
【００８７】従って本発明の共重合体水溶液もしくは水分散液をビヒクル成分として用いた水性塗料組成物は、撥水性及び耐水性に優れた塗膜を形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	FI	
C09D 4/06		C09D 4/06	
5/00		5/00	A
133/06		133/06	
155/00		155/00	
//(C08F 220/10			
220:22			
230:08			
212:08			
220:06			
220:42)			

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

X-2

(11)Publication number : 05-017538

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

(51)Int.Cl. C08F220/24
C08F 2/24
C08F222/02

(21)Application number : 03-264266

(22)Date of filing : 11.07.1991

(71)Applicant : HOECHST GOSEI KK

(72)Inventor : SHIMOKAWA WATARU
FUKAZAWA YUJI

(54) METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ACRYL COPOLYMER AQUEOUS EMULSION AND COMPOSITION THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject emulsion having excellent water-repellency, oil repellency and stability by emulsifying a perfluoroalkyl acrylate monomer and an α,β-ethylenic unsaturated monomer and subsequently radically copolymerizing the mixture.

CONSTITUTION: (A) 2-40mol.% of a 6-12C alkyl group-having perfluoroalkyl acrylate monomer, (B) 0.1-15mol.% of a carboxyl group-containing α,β-ethylenic unsaturated monomer copolymerizable with the component A, (C) 0-25mol.% of a hydroxyl group-containing α,β-ethylenic unsaturated monomer copolymerizable with the components A and B, and (D) some other α,β-ethylenic unsaturated monomer copolymerizable with the components A, B and C are emulsified in water in the presence of a surfactant. The emulsion is preferably subjected to an ultrasonic wave-radiating treatment or to a high pressure homogenizing treatment to minimize the emulsion particles into diameters of ≤0.3μ (preferably 0.3-0.05μ), followed by radically polymerizing the particles to provide the objective emulsion.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A perfluoroalkyl acrylate system monomer which has an alkyl group of the carbon numbers 6-12 2-40-mol% alpha which has (B) above (A) and a copolymerizable carboxyl group, beta-ethylenic unsaturated monomer 0.1-15-mol% (C) above (A), (B), alpha which has copolymerizable hydroxyl, beta-ethylenic unsaturated monomer 0-25-mol% (D) above (A), (B), (C), alpha other than the copolymerizable above, beta-ethylenic unsaturated monomer Emulsification dispersion of the 97.9-45-mol% is underwater carried out using a surface-active agent, A manufacturing method of a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion carrying out a radical polymerization after making particle diameter of a particulate material with a particle of 0.3 micrometer or less [Claim 2]A manufacturing method of a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion indicated to claim 1 which sets particle diameter of a particulate material to 0.3 micrometer or less by ultrasonic irradiation or high voltage HOJINAIZA processing after carrying out emulsification dispersion of the monomer underwater using a surface-active agent.

[Claim 3](A) A manufacturing method of a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion indicated to claim 1 or 2 whose perfluoroalkyl acrylate system monomer which has an alkyl group of the carbon numbers 6-12 is beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate [Claim 4]alpha which has a perfluoroalkyl acrylate system monomer which has an alkyl group of the carbon numbers 6-12, and a copolymerizable carboxyl group, A manufacturing method of a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion with which beta-ethylenic unsaturated monomer was indicated in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 3 which are acrylic acid [Claim 5]An aqueous emulsion of fluorine-containing acrylic copolymer particles which consist of a particulate material with a particle diameter of 0.3 micrometer - 0.05 micrometer manufactured by a method indicated in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4.

[Claim 6]An aqueous composition which uses a hardenability compound as a basic component, comprising:
An aqueous emulsion of fluorine-containing acrylic copolymer particles indicated in claim 5 paragraph.
A basis reacted to these particles.

[Claim 7]An aqueous composition which uses as a basic component an aqueous emulsion of fluorine-containing acrylic copolymer particles indicated to claim 5, and a synthetic resin aqueous emulsion whose particle diameter of a particulate material is 0.1-10 micrometers.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]** which distributed this invention to the hyphydrogamy inside of the body Aquosity and ** It is related with the manufacturing method of the fluorine-containing (meta) acrylic (methacrylic system and acrylic are collectively written as acrylic) copolymer aqueous emulsion excellent in oiliness, and its constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art]Resin containing fluoride is **. ****Oiliness's being shown and an antifouling effect excellent in heat-resistant chemical resistance are used for a textile processing agent, adhesives, a paper coating agent, etc. from large reasons. Since it is rich in long-term weatherability in recent years, the use is considered also in the paint industry.

[0003]In the method of manufacturing resin containing these fluoride. Although there are a method of polymerizing fluoridation olefin system monomers, such as a tetrafluoro olefin, a truffe RUORORU olefin, and vinylidene fluoride, and alpha containing a fluoro alkyl group and the method of polymerizing beta-ethylenic unsaturated monomer, At ordinary temperature, since the former is a gaseous monomer, it has the inconvenience which must polymerize in high voltage. Therefore, it is used for manufacture of alpha containing the latter fluoro alkyl group, and the resin in which beta-ethylenic unsaturated monomer contains fluoride in the ordinary pressure polymerization.

[0004]As alpha containing a fluoro alkyl group, and a beta-ethylenic unsaturated monomer, fluoro alkyl acrylate and fluoro alkyl methacrylate (an acrylate monomer and a methacrylate monomer are collectively written as an acrylate system monomer) are usually used. However, since the price of this monomer is very high, to make character peculiar to fluoride give resin by a little use as much as possible is desired. ** of the resin film which contains a fluoro alkyl group on the other hand ****It is said that oiliness is revealed when a fluoro alkyl group arranges tidily to the air side in an interface, and it is known that the long-chain FUROORO alkyl group is more effective. However, since a fluoro alkyl group has crystallinity, if chain length becomes too much long, since it will become a solid monomer at ordinary temperature and will not dissolve in other solvents, the perfluoroalkyl acrylate system monomer which has an alkyl group of the carbon numbers 6-12 is used ordinarily.

[0005]An emulsion [supply / the polymerization method of a monomer and / of resin] through environment or the safety of a human body to water is desired. however, The solubility of water HE of a perfluoroalkyl acrylate system monomer which has an alkyl group of the carbon numbers 6-12 with the usual emulsion polymerization method by which a monomer is supplied to the place (particles) of a reaction via the aqueous phase since it is very small. It was difficult to obtain the resin emulsion containing a fluoro alkyl group. Therefore, the special method has been proposed.

[0006]For example, a U.S. Pat. No. 3062765 item mixes with water the hydrophilic organic solvent in which the

methacrylate system monomer which has a fluoro alkyl group may be dissolved, and tries to perform an emulsion polymerization by increasing the solubility of the monomer to the aqueous phase. However, in this method, since comparatively a lot of hydrophilic organic solvents were required, the problem of environment or the safety of human body HE was not able to be solved. Since a hydrophilic organic solvent is included, in order for a problem to remain in the stability of an emulsion and to improve stability, the tendency for the water resisting property of the film which used the special fluorochemical surfactant, or the fizz of the emulsion occurred when making the amount of the surface-active agent used increase, or was obtained to get worse is large. Thus, since it was difficult to obtain the resin emulsion which contains a fluoro alkyl group according to an emulsion polymerization only through water, in the invention indicated to JP,2-147601,A. After adding water to the organic solvent solution of resin containing the fluoro alkyl group which carried out the radical polymerization and carrying out self-distribution in an organic solvent, the resin emulsion which makes an organic medium distill off and contains a fluoro alkyl group has been obtained.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The good method of obtaining the resin emulsion which carries out the radical polymerization of the acrylate system monomer which has a poorly soluble fluoro alkyl group to water directly by the aqueous phase, and contains a fluoro alkyl group with sufficient stability did not have the former.

[0008]

[Means for Solving the Problem]After distributing underwater a monomer composition which contains a perfluoroalkyl acrylate system monomer which has an alkyl group of the carbon numbers 6-12 as a result of this invention persons' repeating research wholeheartedly and creating a monomer pre emulsion, After particle diameter of this pre emulsion was 0.3 micrometer or less by ultrasonic irradiation or high pressure homogenizer treatment, when a radical polymerization was performed, it found out that a resin emulsion containing a stable fluoro alkyl group could be obtained.

[0009]That is, alpha in which this invention has a copolymerizable carboxyl group with "(perfluoroalkyl acrylate system monomer 2-40mol% (B which has alkyl group of 1) and (A) carbon numbers 6-12) above (A), beta-ethylenic unsaturated monomer 0.1-15-mol% (C) above (A), (B), alpha which has copolymerizable hydroxyl, beta-ethylenic unsaturated monomer 0-25-mol% (D) above (A), (B), (C), alpha other than the copolymerizable above, beta-ethylenic unsaturated monomer Emulsification dispersion of the 97.9-45-mol% is underwater carried out using a surface-active agent, Manufacturing method (2) of a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion carrying out a radical polymerization after making particle diameter of a particulate material with a particle of 0.3 micrometer or less After carrying out emulsification dispersion of the monomer underwater using a surface-active agent, A manufacturing method of a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion indicated to claim 1 which sets particle diameter of a particulate material to 0.3 micrometer or less by ultrasonic irradiation or high voltage HOJINAIZA processing.

(3) An alkyl group of the (A) carbon numbers 6-12. Manufacturing method (4) of a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion indicated to claim 1 or 2 whose perfluoroalkyl acrylate system monomer which it has is beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate An alkyl group of the carbon numbers 6-12. alpha which has a perfluoroalkyl acrylate system monomer which it has, and a copolymerizable carboxyl group, beta-ethylenic unsaturated monomer by a method indicated in any 1 paragraph of manufacturing method (5) claims 1 thru/or 4 of a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion indicated in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 3 which are acrylic acid. An aqueous emulsion of fluorine-containing acrylic copolymer particles which consist of a particulate material with a particle diameter of 0.3 micrometer - 0.05 micrometer manufactured.

(6) An aqueous composition which uses as a basic component an aqueous emulsion of fluorine-containing acrylic copolymer particles indicated in claim 5 paragraph, and a hardenability compound which has a basis reacted to these particles.

(7) Aqueous composition which uses as a basic component an aqueous emulsion of fluorine-containing acrylic copolymer particles indicated to claim 5, and a synthetic resin aqueous emulsion whose particle diameter of a particulate material is 0.1-10 micrometers. "

It is alike and is related.

[0010]If it is made to only emulsify underwater like the usual emulsion polymerization, since hydrophobicity is large, the monomer which has a perfluoroalkyl group cannot enter easily into micell, and cannot form an emulsion of a monomer. So, this invention dissolves a monomer which has a perfluoroalkyl group in other monomers, and distributes this mixture in water using a surface-active agent. However, since particle diameter of a particulate material is too large now again, still smaller particles must be distributed. If it is not made to distribute guttate very small, it will be generated so much by gelling thing during a polymerization, and the feature of a fluorine-containing acrylic copolymer is hardly observed in an emulsion portion excluding a stable emulsion polymerization not only not being performed but a gelling thing. It is necessary to make it at least 0.3 micrometer or less. In order to distribute a very small drop, it is preferred to irradiate with an ultrasonic wave or to distribute with a high voltage homogenizer etc. Of course, law may both be suitably used together, for example, high pressure homogenizer treatment may be carried out, and ultrasonic irradiation may be carried out further.

[0011]In this way, a method of carrying out the radical polymerization of the obtained monomer pre emulsion within particles directly is learned as a mini emulsion polymerization method, and that particle diameter of a monomer pre emulsion is grains of 0.5 micrometer or less and for the particle to be stable and not to break during a polymerization are needed. Thus, in order to perform stable mini emulsion polymerization, if it is known that higher alcohol and hexadecane are effective and higher alcohol is not used as emulsion stabilizer, it will have been supposed that an emulsification system will collapse during a polymerization. This was the common sense of mini emulsion polymerization.

[0012]However, even if it does not add an emulsification stable auxiliary agent, mini emulsion polymerization advances stably, an acrylate system monomer or a polymer which has a perfluoroalkyl group which is accepted with - ** emulsion polymerization method does not deposit, or a gelling thing does not generate a method in particular of this invention so much. this invention person thinks that the acrylate system monomer itself which has a perfluoroalkyl group has contributed to the stability of a monomer pre emulsion.

[0013]As a perfluoroalkyl acrylate system monomer which has an alkyl group of the (A) carbon numbers 6-12 used for this invention, For example, $CH_2=CHCO_2C_2H_4C_6F_{13}$, $CH_2=CHCO_2C_2H_4C_8F_{17}CH_2=C(CH_3)$ CO2C2H4C6F13, $CH_2=C(CH_3)$ $CO_2C_2H_4C_8F_{17}CH_2=CHCO_2C_2H_4C_{10}F_{21}$, $CH_2=CHCO_2C_2H_4C_{12}F_{25}CH_2=C$ (CH_3) $CO_2C_2H_4C_{10}F_{21}$, $CH_2=C(CH_3)$ $CO_2C_2H_4C_{12}F_{25}$ etc. are mentioned. In particular, $CH_2=CHCO_2C_2H_4C_8F_{17}$ (beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate) is preferred.

[0014]The amount of perfluoroalkyl acrylate system monomer used which has an alkyl group of the carbon numbers 6-12 is 2-40-mol%, and is 5-20-mol% preferably. There is no effect of a perfluoroalkyl group less than [2mol%], and it is **. Aquosity is not acquired. If 40-mol% is exceeded and a fluorochemical surfactant will not be used so much, it becomes impossible to create a pre emulsion with fine particle diameter, and an emulsion obtained by carrying out in this way has a bad water resisting property, it turns into an emulsion to which it is easy to foam, and has a not desirable fault.

[0015]alpha which has a perfluoroalkyl acrylate system monomer which has an alkyl group of the carbon numbers 6-12 used for this invention, and a copolymerizable carboxyl group, As a beta-ethylenic unsaturated monomer, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid, maleic acid half ester, boletic acid, boletic acid half ester, itaconic acid half ester, etc. are mentioned. ** where the effect nearby exertion of the perfluoroalkyl group was carried out and which an emulsion polymerization is not only stably performed by using alpha which has a

carboxyl group, and beta-ethylenic unsaturated monomer, but was excellent Aquosity is acquired.
[0016](B) The amount of alpha which has a carboxyl group, and beta-ethylenic unsaturated monomer used is 0.1-15-mol%, and is 2.5-10-mol% preferably. As for the stability of an obtained emulsion, less than [0.1mol%] is insufficient, and since it paint-izes or is generated by gelling thing during preservation, it is not desirable. When 15-mol% is exceeded, there is a fault of the water resisting property of a coat falling.
[0017](C) alpha which has a perfluoroalkyl acrylate monomer which has an alkyl group of the aforementioned (A) carbon numbers 6-12 used for this invention, and the (B) carboxyl group, As beta-ethylenic unsaturated monomer, and alpha which has copolymerizable hydroxyl and beta-ethylenic unsaturated monomer, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, Hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy-3-chloropropyl acrylate, beta-hydroxyethyl beta'-acryloyloxyethyl phthalate, 1,4-butylene-glycol monoacrylate, hydroxystyrene, 2-hydroxybutyl methacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, etc. are mentioned.
[0018]A compatible isomer like acetoacetoxylethylmethacrylate and acetoacetoxyethyl acrylate as a special monomer can be used also with the enol form or keto form. alpha which has hydroxyl, and especially beta-ethylenic unsaturated monomer are ** more, when alpha which has hydroxyl, and beta-ethylenic unsaturated monomer are used, although it is not necessary to use it. Aquosity improves, hydroxyl turns into a reaction group in a constituent which used especially a hardening reaction compound together, and a hardening reaction is fully performed. The amount of alpha which has hydroxyl, and beta-ethylenic unsaturated monomer used is 0-25-mol%, and is 5-15-mol% preferably. If 25-mol% is exceeded, a coat after hardening becomes weak and is not preferred. As the above (A) used for this invention, (B), the (C) monomer, and alpha except [copolymerizable] said and beta-ethylenic unsaturated monomer, Vinyl acetate, butanoic acid vinyl, vinyl propionate, vinyl ester of carboxylic acid which branched by an alpha position, Which vinyl ester; Methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic ester, such as acrylic acid 2 ethylhexyl one; Methyl methacrylate, Unsaturation acid ester, such as methacrylic-acid-ester; dibutyl maleates, such as ethyl methacrylate, butyl methacrylate, and methacrylic acid 2 ethylhexyl one, and fumaric acid dibutyl; styrene and acrylonitrile; etc. are mentioned.
[0019]It can also be used transposing a part of these monomers to functionality or a cross-linking monomer. As functionality or a cross-linking monomer, acrylamide, N-methylolacrylamide, glycidyl methacrylate, divinylbenzene, triallyl isocyanurate, tetra allyloxy ethane, etc. are mentioned. Fluoride content divinyl compounds, such as 1,4-divinyl perfluoro n-butane and 1,6-divinyl perfluoro n-hexane, can also be used for a cross linking agent.
[0020]The amount of (A), (B), the (C) monomer, and alpha used except [copolymerizable] said and beta-ethylenic unsaturated monomer is the remaining quantity excluding the amount of (A), (B), and the (C) monomer used from the monomer whole quantity, and is 97.9 - 45-mol% of the range. It enabled an aqueous emulsion not to use a solvent but to manufacture a fluorine-containing acrylic copolymer directly by a drainage system by this invention.
[0021]A fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion composition obtained by this invention is ** by drying. Aquosity, ** A coat excellent in oiliness is formed and it excels in heat resistance, weatherability, lightfastness, chemical resistance, a mold-release characteristic, slide nature, etc. Therefore, a synthetic resin aqueous emulsion can use it for a binder for paints, a textiles processing agent, a paper coating agent, cement admixture, adhesives, etc. which are generally applied useful. In particular, it is ** of a coat. Aquosity, ** A surface coating agent using oiliness is useful, and as a coating base material, It can be used for a thing of wide ranges, such as a textiles substance, a nonwoven fabric, paper, leather, rubber, wood, metal, concrete, gypsum fibrosum, an ALC panel, asphalt, glass, glass fiber, pottery, and a plastic, especially is not limited.
[0022]As a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion composition obtained by this invention, especially when solvent resistance is searched for further, it is preferred to blend a hardening reaction compound

with a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion obtained by this invention. It is the method of making it heat-harden using a blocking isocyanate preferably especially, and solvent resistance of a film produced by carrying out in this way improves remarkably. It is preferred to use alpha which has hydroxyl, and beta-ethylenic unsaturated monomer especially as a monomer composition for manufacturing a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion in a case of using together with a hardening reaction compound. A hardening compound reacts to this hydroxyl. If other functional groups, for example, a carboxyl group, an amino group, etc. are made to contain, of course, it will harden similarly. a compound which reacts to hydroxyl as a hardening reaction compound -- that is, Thermosetting resin, such as melamine resin, an epoxy resin, and phenol resin; a blocking isocyanate is the most preferred although a compound etc. which have an isocyanate compound, a diethylene urea derivative, a blocking isocyanate, and two or more epoxy groups are used. Although the amount in particular of hardening reaction compound used is not limited, it is one to 20 weight section to solid content 100 weight section of a fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion.

[0023]A fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion of this invention can be used mixing it with a synthetic resin aqueous emulsion. As an aquosity synthetic resin emulsion to blend, what is necessary is just an aquosity synthetic resin emulsion conventionally used for a binder for paints, a textiles processing agent, a binder for paper coating, adhesives, etc., and a synthetic rubber emulsion is also contained. Specifically A vinyl acetate system resin aqueous emulsion, a styrene resin aqueous emulsion, An acrylic resin aqueous emulsion, ethylene and a vinyl acetate system resin aqueous emulsion, Ethylene and a VCM/PVC system resin aqueous emulsion, a vinyl acetate acrylic resin aqueous emulsion, A vinyl acetate BEOBA (shell chemicals company; registered trademark) system resin aqueous emulsion, Although rubber RATTEKUSU, such as thermoplastics aqueous emulsions, such as a styrene acrylic resin aqueous emulsion, styrene-butadiene rubber latex, styrene butadiene acrylonitrile rubber latex, and polyisoprene rubber latex, is raised, In addition, a proper emulsion can be used. These aqueous emulsions are manufactured by the usual emulsion polymerization using a surface-active agent or protective colloid, and particle diameter is 0.1-10 micrometers. A rate to blend changes with purposes, and although not limited, it is used for ten to fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion 99 weight section (solid content conversion) by 90 to aqueous emulsion 1 usual weight section (solid content conversion). A fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion is ** to a coat at ten or less weight sections. there are few effects of giving aquosity, it is unchanging with 100 weight sections in 99 or more weight sections, and an effect of adding the usual aqueous emulsion is not acquired. ** of a coat In order to fully maintain aquosity and to raise mechanical properties, such as the adhesion of substrate HE of a coat, intensity, ductility of a coat, 50 to fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion 99 weight section (solid content conversion) and 50 to aqueous emulsion 1 usual weight section (solid content conversion) are preferred, and it is ** to a coat. They are some ** to a coat of an aqueous emulsion from which aquosity is not acquired. If it is the purpose of giving aquosity, the purpose can be enough reached by ten to fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion 50 weight section in 90 to aqueous emulsion 50 usual weight section (solid content conversion).

[0024]According to the purpose, a thickener, a plasticizer, a defoaming agent, paints, colorant, a bulking agent, perfume, an antiseptic, a fluorescent brightener, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a reinforcing agent, a spray for preventing static electricity, an anti-blocking agent, fire retardant, lubricant, a tackifier, etc. can be blended with an aqueous composition of this invention. In order to raise especially viscosity of an aqueous composition, it is preferred to blend water soluble polymer compounds, such as polyvinyl alcohol, polyacrylate, water-soluble starch, and a water soluble cellulose derivative, as a thickener.

[0025]

[Example]Next, an example is given and this invention is explained concretely.

[0026]Weighing of 8.3 g (5-mol%) of example 1beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate, 40.6 g (90-mol%) of n-butyl methacrylate, and the 80% acrylic acid 1.5g (5-mol%) was carried out to the Erlenmeyer flask, and it was

considered as uniform monomer mixed liquor. Add 2.5 (polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sodium sulfate) g and the surface-active agent solution which comprises 48g of 0.25g of phosphoric acid disodium and 12 monohydrate deionized water to monomer mixed liquor, and it agitates with a magnet stirrer, The monomer pre emulsion with a mean particle diameter of about 1 micrometer was obtained. Then, when ultrasonic irradiation was performed for 60 minutes using the ultrasonic transmitter (W-210R Honda Electronics Co., Ltd.) of frequency 40KHZ, carrying out bubbling of the monomer pre emulsion by nitrogen gas, mean particle diameter fell to about 0.2 micrometer. In another container, the catalyst solution and the reducing agent solution were created as follows.

Catalyst solution Par butyl H69 (made by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) 0.73g Emulgen 911 (made by Kao Corp.) 0.25g deionized water 9.3 g Reducing agent solution Super light C(made by Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) 0.5g deionized water A 9.5g agitator, a reflux condenser, After carrying out temperature up of the reactor provided with the dropping funnel, the thermometer, and the nitrogen gas introducing pipe to 55 **, 20% was taught for the monomer pre emulsion which performed steamy ultrasonic irradiation, and 10% and 10% of the reducing agent solution of the catalyst solution were added. After adding 10% and 10% of the reducing agent solution of the catalyst solution further after 10-minute progress, the remaining monomer pre emulsions were dropped over about 3 hours more nearly continuously than a dropping funnel. In the meantime, the temperature in a reactor was held at 55-60 **, and divided and added 60% and 60% of the reducing agent solution of the catalyst solution every 15 minutes. After the end of dropping, 10% and 10% of the reducing agent solution of the catalyst solution were added further, it agitated for 1 hour, and the reaction was terminated. As a result, 43 % of the weight of concentration and the stable fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion of pH 2.2 were obtained. ** of the tunic which the mean particle diameter of this fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion is 0.2 micrometer, and is produced by carrying out spreading desiccation of this fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion at an aluminum plate ** whose hydrature is good at R9 Aquosity was shown.

The particle diameter of the test-method emulsion was measured using the diameter analyzer of product model made from Nicomp Instruments Inc. 370 submicron particle.

**Coating of the pH of the measurement fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion of hydrature was carried out to the aluminum plate with the wire rod of #40 after adjusting to 5-7 with sodium hydroxide solution 10%, and it dried at 80 **, was further neglected within the desiccator on about the 10th, and was considered as the sample. ** of the sample which carried out coating to the aluminum plate according to JIS.P8137 The examination length of 100 mm estimated hydrature. **JIS.P8137 performed the valuation basis of hydrature. In evaluation, the larger one [number] is ** more at R1 to R10. Aquosity is high.

[0027]After agitating and obtaining the pre emulsion of the monomer composition of Table 1 with a magnet stirrer by the same technique as example 2 Example 1, It processed once by pressure 8,000P.S.I. using the high voltage homogenizer (GAULIN INC. make MANTON GAOLIN LABORATORY HOMOGENIZER form 15M-6TA). By this processing, the mean particle diameter of the monomer pre emulsion was set to about 0.2 micrometer, and performed the same operation as Example 1 after that.

[0028]Using the monomer composition of the example 3 table 1, by the same operation as Example 1, the radical emulsion polymerization was performed and the fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion was obtained.

[0029]After adjusting pH to the fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion obtained in example 4 Example 3 by sodium hydroxide 5% 5-7, the diphenylmethanebis- 4 of 23 % of the weight of active principles, 4'-N, 10phr **** and after mixing uniformly, coating of the N'-diethyleneurea aquosity dispersion liquid (made by Akinari chemical industry incorporated company) was carried out to the aluminum board, and it dried at 80 **. ****** was performed on condition of for [150 more **x] 30 minutes, hardening by an isolation isocyanate group was performed, and it cooled even to the room temperature. When the resistance to solvents test of the cured film was carried out by the rubbing test by toluene, 100 times was borne, solvent resistance was improving and the

heat-curing reaction was checked.

[0030]Using the monomer composition of the example 5 table 1, ultrasonic irradiation was performed for 120 minutes, except the mean particle diameter of the monomer pre emulsion having been about 0.1 micrometer, the radical emulsion polymerization was performed and the fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion was obtained by the same operation as Example 1.

[0031]After adjusting pH to the fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion obtained in example 6 Example 5 by sodium hydroxide 5% 5-7, the diphenylmethanebis- 4 of 23 % of the weight of active principles, 4'- N, 10phr **** and after mixing uniformly, coating of the N'-diethyleneurea aquosity dispersion liquid (made by Akinari chemical industry incorporated company) was carried out to the aluminum board, and it dried at 80 **. It heat-treated on condition of for [150 more **x] 30 minutes, hardening by an isolation isocyanate group was performed, and it cooled even to the room temperature. When the resistance to solvents test of the cured film was carried out by the rubbing test by toluene, 100 times was borne, solvent resistance was improving and the heat-curing reaction was checked.

[0032]To fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion 80 weight section (solid content conversion) obtained in example 7 Example 3, Vinyl acetate (80) and dibutyl maleate (20) copolymer aqueous emulsion 20 weight section (solid content conversion) with a mean particle diameter of 1 micrometer produced by the usual emulsion polymerization by using polyvinyl alcohol as protective colloid was added, agitation mixing was carried out uniformly, and the aqueous composition was obtained. It is ** by the technique same about the obtained aqueous composition as Example 1. It is ** when aquosity was investigated. Hydrature was the same as that of Example 3 at R_{10}. When the aqueous composition was applied and dried at the glass plate, the coat was formed and adhesion power was investigated, as compared with the fluorine-containing acrylic copolymer emulsion independent obtained in Example 3, it was improving remarkably.

[0033]fluorine-containing acrylic copolymer aqueous emulsion 30 weight section (solid content conversion) obtained in Example 3 to ethyl acrylate polymer aqueous emulsion 70 weight section (solid content conversion) with a mean particle diameter of 0.5 micrometer produced by the usual emulsion polymerization by using example 8 surface-active agent as an emulsifier – in addition, Agitation mixing was carried out uniformly and the aqueous composition was obtained. It is the technique same about the obtained aqueous composition as Example 1, and is **. It is ** when aquosity was investigated. Hydrature was the same as that of Example 3 at R_{10}. When the aqueous composition was applied and dried at the glass plate, the coat was formed and adhesion power was investigated, as compared with the fluorine-containing acrylic copolymer emulsion independent obtained in Example 3, it was improving remarkably.

[0034]

[Table 1]

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
重合条件 Em	β－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート	5	15	25	25	5	5
	nーブチルメタクリレート	90	60	65	65	83	83
	tーブチルメタクリレート		20				
	2－ヒドロキシエチルメタクリレート			5	5	10	10
	アクリル酸	5	5	5	5	2	2
	マグネットスターラー撹拌後の粒子径μm（約）	1	1	1	1	1	1
	○超音波処理	○		○	○	○	○
	○高圧ホモジナイザー		○				
	処理後の粒子径 μm（約）	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	重合温度	60	60	60	60	60	60
	重合時間	3	3	3	3	3	3
	濃度 （%）	43	43	43	43	43	43
	粘度 （cP）	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	pH	2.2	2.5	2.2	2.2	2.2	2.2
	重合安定性	○	○	○	○	○	○
	ブロック化イソシアネート （phr）	--	--	--	10	--	10
	撥水度	R_9	R_{10}	R_{10}	R_{10}	R_{10}	R_{10}
	トルエン・ラビングテスト	--	--	--	>100	--	>100

[0035]Except not ultrasonicating in comparative example 1 Example 1, when the radical polymerization was performed completely like Example 1, it was generated so much by the gelling thing during the polymerization. The emulsion containing a gelling thing is ****(ed) after the end of a polymerization, and it is ** by the same technique as Example 1. It is ** when hydrature was investigated. Aquosity was not accepted.

[0036]without using beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate using the monomer composition of the comparative example 2 table 2, it did not ultrasonicate, but by the same operation as the comparative example 1, the usual radical emulsion polymerization was performed and the acrylic (meta-) copolymer aqueous emulsion was obtained. It is ** by the technique same about the obtained acrylic (meta) copolymer aqueous emulsion after the end of a polymerization as Example 1. It is ** when hydrature was investigated. Aquosity was not accepted.

[0037]It is beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate about the monomer mixed liquor used in comparative example 3 Example 1. 1mol% n-butyl methacrylate 94mol% acrylic acid The acrylic copolymer aqueous emulsion was obtained like Example 1 except having considered it as 5-mol%. By the technique same about the obtained acrylic copolymer aqueous emulsion as Example 1, it is **. It is ** when hydrature was investigated. Aquosity was not accepted.

[0038]Except having used trifluoroethylmethacrylate instead of beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate using the monomer composition of the comparative example 4 table 2, the radical emulsion polymerization as well as Example 1 was performed, and the acrylic copolymer aqueous emulsion was obtained. It is ** by the technique same about the obtained acrylic copolymer aqueous emulsion after the end of a polymerization as Example 1. It is ** when hydrature was investigated. Aquosity was not accepted.

[0039]beta-(perfluoro stearyl) ethyl acrylate was used instead of beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate used in comparative example 5 Example 1. beta-(perfluoro stearyl) ethyl acrylate did not dissolve in n-butyl methacrylate, and even if it performed ultrasonic irradiation, a uniform monomer pre emulsion was not able to be obtained. An aqueous emulsion was not able to be obtained even if it performed the radical emulsion polymerization.

[0040]

[Table 2]

		比較例				
		1	2	3	4	5
重合条件 Em	β－〔パーフルオロオクチル〕エチルアクリレート	5	0	1		
	トリフルオロエチルメタクリレート				5	
	β-〔パーフルオロステアリル〕エチルアクリレート					5
	n－ブチルメタクリレート	90	95	94	90	90
	t－ブチルメタクリレート					
	2－ヒドロキシエチルメタクリレート					
	アクリル酸	5	5	5	5	5
	マグネットスターラー撹拌後の粒子径μm（約）	1	1	1	1	×
	○超音波処理			○	○	
	○高圧ホモジナイザー					
	処理後の粒子径 μm（約）			0.2	0.2	×
	重合温度	60	80	60	60	
	重合時間	3	3	3	3	
	濃度 （%）	－	－	43	43	
	粘度 （cP）	－	－	<100	<100	
	pH	－	－	2.2	2.2	
	重合安定性	×	○	○	○	×
	ブロック化イソシアネート （phr）	--	--			
	撥水度	R_0	R_0	R_0	R_0	
	トルエン・ラビングテスト	--	--	--	--	

[0041]

[Effect of the Invention]Stability and ** Aquosity and ** The microparticulate fluoride content acrylic aqueous emulsion excellent in oiliness can be manufactured by dissolving a polymerization component in a monomer, distributing microparticulate underwater and polymerizing underwater. And it is ** by using this emulsion composition alone or using together with other substances. Aquosity and ** It can be used for the various application which needs oiliness.

[Translation done.]

METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ACRYL COPOLYMER AQUEOUS EMULSION AND COMPOSITION THEREFOR

Publication number: JP5017538
Publication date: 1993-01-26
Inventor: SHIMOKAWA WATARU; FUKAZAWA YUJI
Applicant: HOECHST GOSEI KK
Classification:
- international: ***C08F2/24; C08F2/22; C08F220/22; C08F220/04; C08F220/24; C08F222/02; C08L33/04; C08L33/16;*** **C08F2/12; C08F220/00; C08F220/00; C08F222/00; C08L33/00;** (IPC1-7): C08F2/24; C08F220/24; C08F222/02
- european:
Application number: JP19910264266 19910711
Priority number(s): JP19910264266 19910711

View INPADOC patent family

Abstract of **JP5017538**

PURPOSE:To produce the subject emulsion having excellent water-repellency, oil repellency and stability by emulsifying a perfluoroalkyl acrylate monomer and an alpha,beta-ethylenic unsaturated monomer and subsequently radically copolymerizing the mixture. CONSTITUTION:(A) 2-40mol.% of a 6-12C alkyl group-having perfluoroalkyl acrylate monomer, (B) 0.1-15mol.% of a carboxyl group-containing alpha,beta-ethylenic unsaturated monomer copolymerizable with the component A, (C) 0-25mol.% of a hydroxyl group-containing alpha,beta-ethylenic unsaturated monomer copolymerizable with the components A and B, and (D) some other alpha,beta-ethylenic unsaturated monomer copolymerizable with the components A, B and C are emulsified in water in the presence of a surfactant. The emulsion is preferably subjected to an ultrasonic wave-radiating treatment or to a high pressure homogenizing treatment to minimize the emulsion particles into diameters of <=0.3mu (preferably 0.3-0.05mu), followed by radically polymerizing the particles to provide the objective emulsion.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平5－17538

(43)公開日　平成５年(1993)１月26日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	Ｆ１	技術表示箇所
Ｃ０８Ｆ 220/24	ＭＭＴ	7242－4Ｊ		
2/24	ＭＢＰ	7442－4Ｊ		
222/02	ＭＬＵ	7242－4Ｊ		

審査請求　未請求　請求項の数７（全　８　頁）

(21)出願番号　特願平3－264266

(22)出願日　平成３年(1991)７月11日

(71)出願人　000113148
ヘキスト合成株式会社
東京都港区赤坂４丁目10番33号

(72)発明者　下川　渉
静岡県小笠郡大東町千浜3330番地　ヘキスト合成株式会社静岡研究所内

(72)発明者　深沢　裕二
静岡県小笠郡大東町千浜3330番地　ヘキスト合成株式会社静岡研究所内

(74)代理人　弁理士　渡辺　秀夫

(54)【発明の名称】　含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法及びその組成物

(57)【要約】

【目的】　▲撥▼水性と▲撥▼油性及び安定性に優れた、微粒子状の含フッ素アクリル共重合体水性エマルジョンの製造方法と、得られたエマルジョンおよび他の物質との混合物を提供する。

【構成】　炭素数６～１２のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレートと、共重合可能なカルボキシル基含有α、β－エチレン性不飽和単量体と、共重合可能なヒドロキシル基含有α、β－エチレン性不飽和単量体と、その他の共重合可能なα、β－エチレン性不飽和単量体を、界面活性剤を用いて水中に乳化分散させ、粒径を０．３μｍ以下の粒子としてから重合してエマルジョンを製造する。得られたエマルジョンはそのまま使用するほか他の物質と混合して使用する。

1　　2

【特許請求の範囲】

【請求項1】　(A) 炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体　2～40mol%

(B) 上記 (A) と共重合可能なカルボキシル基を有するα、β－エチレン性不飽和単量体　0．1～15mol%

(C) 上記 (A)、(B) と共重合可能なヒドロキシル基を有するα、β－エチレン性不飽和単量体　0～25mol%

(D) 上記 (A)、(B)、(C) と共重合可能な上記以外のα、β－エチレン性不飽和単量体　97．9～45mol%

を界面活性剤を用いて水中に乳化分散させ、分散粒子の粒径を0．3μm以下の微粒となしてからラジカル重合することを特徴とする含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法

【請求項2】　単量体を界面活性剤を用いて水中に乳化分散させた後、超音波照射または高圧ホジナイザー処理により分散粒子の粒径を0．3μm以下とする請求項1に記載された、含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法。

【請求項3】　(A) 炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体がβ－(パーフルオロオクチル) エチルアクリレートである請求項1または2に記載された含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法

【請求項4】　炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体と共重合可能なカルボキシル基を有するα、β－エチレン性不飽和単量体がアクリル酸である請求項1ないし3のいずれか1項に記載された含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法

【請求項5】請求項1ないし4のいずれか1項に記載された方法により製造された粒径0．3μm～0．05μmの分散粒子からなる含フッ素アクリル系共重合体微粒子の水性エマルジョン。

【請求項6】　請求項5項に記載された含フッ素アクリル系共重合体微粒子の水性エマルジョンと、該微粒子と反応する基を有する硬化性化合物とを主要成分とする水性組成物。

【請求項7】　請求項5に記載された含フッ素アクリル系共重合体微粒子の水性エマルジョンと分散粒子の粒径が0．1～10μmである合成樹脂水性エマルジョンとを主要成分とする水性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水媒体中に分散した▲撥▼水性と▲撥▼油性に優れた含フッ素（メタ）アクリル系（メタクリル系およびアクリル系を併せてアクリル系と略記する）共重合体水性エマルジョンの製造方法及びその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素を含有する樹脂は、▲撥▼水▲撥▼油性を示すこと、耐熱耐薬品性に優れている防汚効果が大きい等の理由から、繊維加工剤、接着剤、紙加工剤等に利用されてきた。又、近年は長期の耐候性に富むことから、塗料業界でもその利用を考えている。

【0003】これらフッ素を含有する樹脂を製造する方法には、テトラフルオロエチレン、トリフルオロルオレフイン、フッ化ビニリデンなどのフッ化オレフィン系単量体を重合する方法と、フルオロアルキル基を含有するα、β－エチレン性不飽和単量体を重合する方法とがあるが、前者は常温では気体の単量体であるために高圧で重合しなければならない不便がある。従って、常圧重合では後者のフルオロアルキル基を含有するα、β－エチレン性不飽和単量体がフッ素を含有する樹脂の製造に用いられている。

【0004】フルオロアルキル基を含有するα、β－エチレン性不飽和単量体としては、フルオロアルキルアクリレートやフルオロアルキルメタクリレート（アクリレート単量体とメタクリレート単量体を併せてアクリレート系単量体と略記する）が普通用いられている。しかし、この単量体の価格は非常に高いため、出来るだけ少量の使用でフッ素特有の性質を樹脂に付与させることが望ましている。又、一方フルオロアルキル基を含有する樹脂フイルムの▲撥▼水▲撥▼油性は界面において空気側にフルオロアルキル基が整然と配列することによって発現すると言われ、長鎖のフロロアルキル基の方が効果的であることが知られている。しかし、フルオロアルキル基は結晶性を有するために鎖長があまりに長くなると、常温で固体の単量体となり、他の溶剤に溶解しなくなることから、炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体が普通に用いられている。

【0005】単量体の重合方法及び樹脂の供給は環境や人体の安全性から水を媒体としたエマルジョンが望まれている。しかし、炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体の水への溶解度は極めて小さいことから水相を経由して反応の場（粒子）へ単量体が供給される通常の乳化重合法によってフルオロアルキル基を含有する樹脂エマルジョンを得ることは困難であった。そのために特殊な方法が提案さ

れてきた。

【0006】例えば、米国特許3062765号は、フルオロアルキル基を有するメタクリレート系単量体を溶解させ得る親水性有機溶媒を水に混和し、水相への単量体の溶解度を増すことによって乳化重合を行おうとするものである。しかし、この方法では、比較的多量の親水性有機溶媒が必要なことから環境や人体への安全性の問題が解決できなかった。また親水性有機溶媒を含むことからエマルジョンの安定性に問題が残り、安定性を改良するために特殊なフッ素系界面活性剤を用いたり、界面活性剤の使用量を増加させたりすれば、エマルジョンの発泡性が発生したり得られたフイルムの耐水性が悪化する傾向が大きい。この様に、水だけを媒体にして乳化重合によりフルオロアルキル基を含有する樹脂エマルジョンを得ることは困難であったため、特開平2－147601号に記載された発明では、有機溶媒中でラジカル重合したフルオロアルキル基を含有する樹脂の有機溶剤溶液に水を加えて自己分散させた後、有機媒体を留去させてフルオロアルキル基を含有する樹脂エマルジョンを得＊ている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】水に親溶性のフルオロアルキル基を有するアクリレート系単量体を水相で直接ラジカル重合させ、安定性の良いフルオロアルキル基を含有する樹脂エマルジョンを得る良い方法は従来なかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体を含む単量体組成物を水中に分散して単量体プレエマルジョンを作成した後、さらに、超音波照射あるいは高圧ホモジナイザー処理等により該プレエマルジョンの粒子径を0．3μm以下にしてからラジカル重合を行うと安定なフルオロアルキル基を含有する樹脂エマルジョンを得られることを見いだした。

【0009】つまり、本発明は、

「(1)　(A) 炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体　2～40mol％

(B) 上記(A)と共重合可能なカルボキシル基を有するα、β－エチレン性不飽和単量体　0．1～15mol％

(C) 上記(A)、(B)と共重合可能なヒドロキシル基を有するα、β－エチレン性不飽和単量体　0～25mol％

(D) 上記(A)、(B)、(C)と共重合可能な上記以外のα、β－エチレン性不飽和単量体　97．9～45mol％

を界面活性剤を用いて水中に乳化分散させ、分散粒子の粒径を0．3μm以下の微粒としてからラジカル重合することを特徴とする含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法

(2)　単量体を界面活性剤を用いて水中に乳化分散させた後、超音波照射または高圧ホジナイザー処理により分散粒子の粒径を0．3μm以下とする請求項1に記載された、含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法。

(3)　(A) 炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体がβ－(パーフルオロオクチル) エチルアクリレートである請求項1または2に記載された含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法

(4)　炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体と共重合可能なカルボキシル基を有するα、β－エチレン性不飽和単量体がアクリル酸である請求項1ないし3のいずれか1項に記載された含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法

(5) 請求項1ないし4のいずれか1項に記載された方法により製造された粒径0．3μm～0．05μmの分散粒子からなる含フッ素アクリル系共重合体微粒子の水性エマルジョン。

(6)　請求項5項に記載された含フッ素アクリル系共重合体微粒子の水性エマルジョンと、該微粒子と反応する基を有する硬化性化合物とを主要成分とする水性組成物。

(7)　請求項5に記載された含フッ素アクリル系共重合体微粒子の水性エマルジョンと分散粒子の粒径が0．1～10μmである合成樹脂水性エマルジョンとを主要成分とする水性組成物。」

に関する。

【0010】通常の乳化重合のように単に水中に乳化させると、パーフルオロアルキル基を有する単量体は疎水性が大きいのでミセルの中に入り難く、モノマーのエマルジョンが形成出来ない。それ故本発明は、パーフルオロアルキル基を有する単量体を他のモノマーに溶解してこの混合物を界面活性剤を用いて水に分散する。しかしこれではまた分散粒子の粒径が大きすぎるので、更に小さい粒子に分散させなければならない。微少面状に分散させないと重合中にゲル化物が多量に発生し、安定な乳化重合が行われないばかりか、ゲル化物を除いた、エマルジョン部分にはほとんど含フッ素アクリル系共重合体

の特徴は認められない。少なくとも0．3μm以下にする必要がある。微少滴に分散させるために、超音波を照射するか高圧ホモジナイザー等により分散を行うことが好ましい。勿論両方法を適宜併用、例えば高圧ホモジナイザー処理して更に超音波照射してもよい。

【0011】こうして得た単量体プレエマルジョンを直接粒子内ラジカル重合させる方法はミニエマルジョン重合法として知られ、単量体プレエマルジョンの粒子径が0．5μm以下の細粒子であること、その粒子が安定で重合中に壊れないことが必要とされている。この様に安定なミニエマルジョン重合を行うには、乳化安定剤として高級アルコールやヘキサデカンが有効であることが知られており、高級アルコールを使用しないと重合中に乳化系が崩壊してしまうとされて来た。これがミニエマルジョン重合の常識であった。

【0012】ところが、本発明の方法は乳化安定助剤を特に添加しなくともミニエマルジョン重合が安定に遂行し、一般的な乳化重合法で認められる様なパーフルオロアルキル基を有するアクリレート系単量体あるいは重合体が析出したり、ゲル化物が多量に生成する様なことはない。本発明者はパーフルオロアルキル基を有するアクリレート系単量体自体が単量体プレエマルジョンの安定性に寄与しているものと考えている。

【0013】本発明に用いられる（A）炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体としては、例えば

$CH_2=CHCO_2C_2H_4C_8F_{17}$、
$CH_2=CHCO_2C_2H_4C_8F_{17}$
$CH_2=C(CH_3)CO_2C_2H_4C_6F_{13}$、
$CH_2=C(CH_3)CO_2C_2H_4C_8F_{17}$
$CH_2=CHCO_2C_2H_4C_{10}F_{21}$、
$CH_2=CHCO_2C_2H_4C_{12}F_{25}$
$CH_2=C(CH_3)CO_2C_2H_4C_{10}F_{21}$、
$CH_2=C(CH_3)CO_2C_4H_4C_{12}F_{25}$

などが挙げられる。特に、$CH_2=CHCO_2C_2H_4C_8F_{17}$（β－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート）が好ましい。

【0014】炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体の使用量は、2～40mol％であり、好ましくは5～20mol％である。2mol％未満では、パーフルオロアルキル基の効果がなく、▲撥▼水性が得られない。また、40mol％を越えると、フッ素系界面活性剤を多量に用いないと、粒子径の細かいプレエマルジョンを作成できなくなり、この様にして得たエマルジョンは耐水性が悪く、発泡し易いエマルジョンとなって好ましくない、などの欠点がある。

【0015】本発明に用いられる炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体と共重合可能なカルボキシル基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、フマール酸、フマール酸ハーフエステル、イタコン酸ハーフエステル等が挙げられる。カルボキシル基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体を使用することにより、乳化重合が安定に行われるばかりでなく、パーフルオロアルキル基の効果もより発揮され優れた▲撥▼水性が得られる。

【0016】（B）カルボキシル基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体の使用量は、0．1～15mol％であり、好ましくは2．5～10mol％である。0．1mol％未満では、得られたエマルジョンの安定性が不十分であり、塗料化したり、保存中にゲル化物が発生するので好ましくない。また、15mol％を越えると、皮膜の耐水性が低下する、などの欠点がある。

【0017】（C）本発明に用いられる前記（A）炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート単量体と（B）カルボキシル基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体と共重合可能なヒドロキシル基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体として、2－ヒドロキシエチルアクリレート、2－ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2－ヒドロキシ－3－クロロプロピルアクリレート、β－ヒドロキシエチル－β′－アクロイロイルオキシエチルフタレート、1．4－ブテングリコールモノアクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル－2－ヒドロキシプチルメタクリレート、2－ヒドロキシ－3－フェノキシプロピルアクリレートなどが挙げられる。

【0018】特殊な単量体として例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレートの様な互換異性体は、そのエノール型でもケト型でも使用出来る。ヒドロキシル基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体は、特に使用しなくてもよいが、ヒドロキシル基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体を使用するとより▲撥▼水性が向上し、とくに硬化反応化合物を併用した組成物においてヒドロキシル基が反応基となり、硬化反応が充分に行われる。ヒドロキシル基を有するα，β－エチレン性不飽和単量体の使用量は、0～25mol％であり、好ましくは5～15mol％である。25mol％を越えると、硬化後の皮膜がもろくなり好ましくない。本発明に用いられる前記（A）、（B）、（C）単量体と共重合可能な前記以外のα，β－エチレン性不飽和単量体としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、α－位で分岐したカルボン酸のビニルエステル、などのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プチル、アクリル酸2エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プチル、メタクリル酸2エチルヘキシルな

どのメタクリル酸エステル；マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチルなどの不飽和酸エステル；スチレン、アクリロニトリル；などが挙げられる。

【0019】また、これらの単量体の一部を官能性または架橋性単量体に置き換えて使用することもできる。官能性または架橋性単量体としては、アクリルアミド、N－メチロールアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリルオキシエタンなどが挙げられる。また、1，4－ジビニルパーフルオロ－ブタン、1，6－ジビニルパーフルオロ－ヘキサンなどのフッ素含有ジビニル化合物を架橋剤に用いることもできる。

【0020】（A）、（B）、（C）単量体と共重合可能な前記以外のα、β－エチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体全量より（A）、（B）、（C）単量体の使用量を除いた残りの量であり、97、9～45mol%の範囲である。本発明により含フッ素アクリル系単量合体を溶剤を使用せず、水系で直接に水性エマルジョンの製造することが可能となった。

【0021】本発明によって得られた含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン組成物は、乾燥することにより、▲撥▼水性、▲撥▼油性に優れた皮膜が形成され、耐熱性、耐候性、耐光性、耐薬品性、離型性、滑り性などにも優れている。従って、合成樹脂水性エマルジョンが一般に応用されている塗料用バインダー、繊維処理剤、紙加工剤、セメント混和剤、接着剤などに有用に使用することができる。特に、皮膜の▲撥▼水性、▲撥▼油性を利用した表面コーティング剤が有用であり、被コーティング基材としては、繊維物質、不織布、紙、皮革、ゴム、木材、金属、コンクリート、石膏、ALC板、アスファルト、ガラス、ガラス繊維、陶磁器、プラスチックなど広い範囲の物に使用出来、特に限定されることはない。

【0022】本発明によって得られた含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン組成物として、特に、耐溶剤性が更に求められる場合は、本発明によって得られた含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンに硬化反応化合物を配合することが好ましい。特に好ましくはブロック化イソシアネートを用いて熱硬化させる方法で、この様にして得られたフイルムは耐溶剤性が著しく向上する。硬化反応化合物と併用する場合の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを製造するための単量体組成物としては、特に、ヒドロキシル基を有するα、β－エチレン性不飽和単量体を使用することが好ましい。このヒドロキシル基と硬化化合物が反応する。勿論亀の官能基例えばカルボキシル基、アミノ基等を含有させれば同様に硬化される。硬化反応化合物としては、ヒドロキシル基と反応する化合物すなわち、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂；イソシアネート化合物、ジエチレン尿素誘導体、ブロック化イソシアネート、エポキシ基を2個以上有する化合物などが用いられるがブロック化イソシアネートが最も好ましい。硬化反応化合物の使用量は、特に限定されないが、含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの固形分100重量部に対して、1～20重量部である。

【0023】また、本発明の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンは、合成樹脂水性エマルジョンと混合して使用することが出来る。配合する水性合成樹脂エマルジョンとしては、従来より塗料用バインダー、繊維処理剤、紙塗工用バインダー、接着剤などに用いられる水性合成樹脂エマルジョンであればよく、合成ゴムエマルジョンも含まれる。具体的には、酢酸ビニル系樹脂水性エマルジョン、スチレン系樹脂水性エマルジョン、アクリル系樹脂水性エマルジョン、エチレン・酢酸ビニル系樹脂水性エマルジョン、エチレン・塩化ビニル系樹脂水性エマルジョン、酢酸ビニル・アクリル系樹脂水性エマルジョン、酢酸ビニル・ベオバ（シェル化学社；登録商標）系樹脂水性エマルジョン、スチレン・アクリル系樹脂水性エマルジョン、などの熱可塑性樹脂水性エマルジョンやスチレン・ブタジエンゴムラテックス、スチレン・ブタジエン・アクリロニトリルゴムラテックス、イソブレンゴムラテックスなどのゴムラッテクスがあげられるが、この他適宜のエマルジョンが使用出来る。これらの水性エマルジョンは、界面活性剤や保護コロイドを用いて通常の乳化重合により製造されるもので、粒子径は0．1～10μmである。配合する割合は、目的により異なり、限定されるものではないが、含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン10～99重量部（固形分換算）に通常の水性エマルジョン90～1重量部（固形分換算）で用いられる。含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンが10重量部以下では皮膜に▲撥▼水性を与える効果が少なく、99重量部以上では100重量部と変わりなく、通常の水性エマルジョンを加える効果が得られない。皮膜の▲撥▼水性を充分に維持し、皮膜の基材への密着性や皮膜の強度・伸度などの機械的物性を向上させるためには含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン50～99重量部（固形分換算）と通常の水性エマルジョン50～1重量部（固形分換算）が好ましく、皮膜に▲撥▼水性が得られない水性エマルジョンの皮膜に多少の▲撥▼水性を付与する目的であれば、含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン10～50重量部に通常の水性エマルジョン90～50重量部（固形分換算）で充分目的は達せられる。

【0024】本発明の水性組成物には、目的に応じて増粘剤、可塑剤、消泡剤、顔料、骨色剤、充填剤、香料、防腐剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、補強剤、帯電防止剤、抗ブロッキング剤、難燃剤、滑剤、粘着性付与剤などを配合することができる。とくに水性組成物の粘度を高めるためには、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、水溶性でんぷん、水溶性セルロース誘

溶体などの水溶性高分子化合物を増粘剤として配合することが好ましい。

【0025】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

【0026】実施例1

β－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート8．3ｇ（5ｍｏｌ％）、ｎ－ブチルメタクリレート40．6ｇ（90ｍｏｌ％）、80％アクリル酸1．5ｇ（5ｍｏｌ％）を三角フラスコに秤量し均一な単量体混合液とした。単量体混合液に（ポリオキシエチレンアルキル＊

触媒溶液	パープチルＨ69（日本油脂株式会社製）	0．73ｇ
	エマルゲン911（花王株式会社製）	0．25ｇ
	脱イオン水	9．3ｇ
還元剤溶液	スーパーライトC（三菱ガス化学株式会社製）	0．5ｇ
	脱イオン水	9．5ｇ

撹拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素ガス導入管を備えた反応器を55℃に昇温させた後、蒸気の超音波照射を行った単量体プレエマルジョンを20％を仕込み、触媒溶液の10％及び還元剤溶液10％を加えた。10分経過後にさらに触媒溶液の10％と還元剤溶液10％を追加してから残りの単量体プレエマルジョンを約3時間かけて、滴下ロートより連続的に滴下した。この間、反応器内の温度は55～60℃に保持し、また触媒溶液の60％と還元剤溶液60％を15分ごとに分割して加えた。滴下終了後、さらに触媒溶液の10％と還元剤溶液10％を加え1時間撹拌して反応を終了させた。その結果、濃度43重量％、ｐＨ2．2の安定な含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを得た。この含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの平均粒子径は0．2μｍであり、この含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンをアルミニウム板に塗布乾燥して得られる被膜の▲撥▼水度はＲ９で良好な▲撥▼水性を示した。

試験方法

エマルジョンの粒子径は、Ｎｉｃｏｍｐ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　Ｉｎｃ．製モデル370サブミクロン粒子径アナライザーを用いて測定した。

▲撥▼水度の測定

含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンのｐＨを10％水酸化ナトリウム水溶液で5～7に調整後、＃40のワイヤーロッドでアルミニウム板に塗工し、80℃で乾燥して、さらにデシケーター内で約10日放置して試料とした。ＪＩＳ．Ｐ８１３７に準じ、アルミニウム板に塗工した試料の▲撥▼水度を試験長100ｍｍで評価した。▲撥▼水度の評価基準はＪＩＳ．Ｐ８１３７により行った。評価は、ＲｉからＲ10で数字の大きいほうがより▲撥▼水性が高い。

【0027】実施例2

実施例1と同様な手法で表1の単量体組成のプレエマル＊フェニルエーテル硫酸ナトリウム）2．5ｇ、リン酸二ナトリウム・12水塩0．25ｇ脱イオン水48ｇから成る界面活性剤水溶液を加え、マグネットスターラーで撹拌して、平均粒子径約1μｍの単量体プレエマルジョンを得た。続いて、周波数40ＫＨｚの超音波発信機（Ｗ－210Ｒ　本多電子株式会社）を用いて、単量体プレエマルジョンをチッ素ガスでバブリングしながら60分間超音波照射を行ったところ、平均粒子径は約0．2μｍに低下した。別な容器に、触媒溶液と還元剤溶液を次の通り作成した。

触媒溶液	パープチルＨ69（日本油脂株式会社製）	0．73ｇ
	エマルゲン911（花王株式会社製）	0．25ｇ
	脱イオン水	9．3ｇ
還元剤溶液	スーパーライトC（三菱ガス化学株式会社製）	0．5ｇ
	脱イオン水	9．5ｇ

ジョンをマグネットスターラーで撹拌して得た後、高圧ホモジナイザー（ＧＡＵＬＩＮ　ＩＮＣ．　製ＭＡＮＴＯＮ　ＧＡＯＬＩＮ　ＬＡＢＯＲＡＴＯＲＹ　ＨＯＭＯＧＥＮＩＺＥＲ型式15Ｍ－6ＴＡ）を用いて圧力8，000Ｐ．Ｓ．Ｉ．で1回処理した。この処理によって単量体プレエマルジョンの平均粒子径は約0．2μｍとなり、その後は実施例1と同様の操作を行った。

【0028】実施例3

表1の単量体組成を用いて実施例1と同様の操作によってラジカル乳化重合を行って含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを得た。

【0029】実施例4

実施例3で得た含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンに5％水酸化ナトリウムでｐＨを5～7に調整してから有効成分23重量％のジフェニルメタン－ビス－4，4′－Ｎ，Ｎ′－ジエチレン尿素水性分散液（明成化学工業株式会社製）を10ｐｈｒ加え、均一に混合した後、アルミ板に塗工し、80℃で乾燥した。さらに150℃×30分間の条件で熱処理を行い、遊離イソシアネート基による硬化を行い、室温にまで冷却した。硬化塗膜の耐溶剤性試験をトルエンによるラビングテストにより実施したところ、100回に耐え、耐溶剤性が向上しており、熱硬化反応が確認された。

【0030】実施例5

表1の単量体組成を用い、超音波照射を120分間行ない、単量体プレエマルジョンの平均粒子径を約0．1μｍとした以外は、実施例1と同様の操作によってラジカル乳化重合を行なって含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを得た。

【0031】実施例6

実施例5で得た含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンに5％水酸化ナトリウムでｐＨを5～7に調整してから有効成分23重量％のジフェニルメタンービス－4，4′－Ｎ，Ｎ′－ジエチレン尿素水性分散液（明成

化学工業株式会社製）を10phr加え、均一に混合した後、アルミ板に塗工し、80℃で乾燥した。さらに150℃×30分間の条件で熱処理を行い、遊離イソシアネート基による硬化を行い、室温にまで冷却した。硬化塗膜の耐溶剤性試験をトルエンによるラビングテストにより実施したところ、100回に耐え、耐溶剤性が向上しており、熱硬化反応が確認された。

【0032】実施例7

実施例3で得た含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン80重量部（固形分換算）に、ポリビニルアルコールを保護コロイドとして通常の乳化重合により得られた平均粒子径1μmの酢酸ビニル（80）・ジブチルマレート（20）共重合体水性エマルジョン20重量部（固形分換算）を加えて均一に撹拌混合して水性組成物を得た。得られた水性組成物について実施例1と同様な手法により▲撥▼水性を調べたところ▲撥▼水度はR$_{10}$で実施例3と同様であった。また、水性組成物をガラス板に塗布・乾燥して皮膜を形成し、密着力を調べたところ、実施例3で得た含フッ素アクリル系共重合体エマルジョン単独に比較して著しく向上していた。

【0033】実施例8

界面活性剤を乳化剤として通常の乳化重合により得られた平均粒子径0．5μmのエチルアクリレート重合体水性エマルジョン70重量部（固形分換算）に実施例3で得た含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン30重量部（固形分換算）を加えて、均一に撹拌混合して水性組成物を得た。得られた水性組成物について実施例1と同様な手法で▲撥▼水性を調べたところ▲撥▼水度はR$_{10}$で実施例3と同様であった。また、水性組成物をガラス板に塗布・乾燥して皮膜を形成し、密着力を調べたところ、実施例3で得た含フッ素アクリル系共重合体エマルジョン単独に比較して著しく向上していた。

【0034】

【表1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
重合条件	β－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート	5	15	25	25	5	5
	n－ブチルメタクリレート	90	60	65	65	83	63
	t－ブチルメタクリレート		20				
	2－ヒドロキシエチルメタクリレート			5	5	10	10
	アクリル酸	5	5	5	5	2	2
	マグネットスターラー撹拌後の粒子径μm（約）	1	1	1	1	1	1
	○超音波処理	○		○	○	○	○
	○高圧ホモジナイザー		○				
	処理後の粒子径　μm（約）	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	重合温度	60	60	60	60	60	60
	重合時間	3	3	3	3	3	3
Em	濃度　（%）	43	43	43	43	43	43
	粘度　（cP）	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	pH	2.2	2.5	2.2	2.2	2.2	2.2
	重合安定性	○	○	○	○	○	○
	ブロック化イソシアネート　（phr）	--	--	--	10	--	10
	鉛木度	R_9	R_{10}	R_{10}	R_{10}	R_{10}	R_{10}
	トルエン・ラビングテスト	--	--	--	>100	--	>100

【0035】比較例1

実施例1において超音波処理を行わない以外は、実施例1と全く同様にラジカル重合を行ったところ、重合中にゲル化物が多量に発生した。重合終了後、ゲル化物を含むエマルジョンを濾過して、実施例1と同様な手法により▲撥▼水度を調べたところ▲撥▼水性は認められなかった。

【0036】比較例2

表2の単量体組成を用いてβ－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレートを使用せずに、超音波処理を行わず比較例1と同様の操作によって通常のラジカル乳化重合を行って、（メタ）アクリル系共重合体水性エマルジョン単独に比較して著しく向上していた。

【0037】比較例3

実施例1において使用した単量体混合液を

β－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート　1mol%

n－ブチルメタクリレート　94mol%

アクリル酸　5mol%

13

とした以外は実施例1と同様にしてアクリル系共重合体水性エマルジョンを得た。得られたアクリル系共重合体水性エマルジョンについて実施例1と同様な手法により、▲撥▼水度を調べたところ▲撥▼水性は認められなかった。

【0038】比較例4

表2の単量体組成を用いてβ－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレートの代わりにトリフルオロエチルメタクリレートを使用した以外は実施例1と同様にしてラジカル乳化重合を行なって、アクリル系共重合体水性エマルジョンを得た。重合終了後、得られたアクリル系共重合体水性エマルジョンについて実施例1と同様な手法により▲撥▼水度を調べたところ、▲撥▼水性は認め＊

14

＊られなかった。

【0039】比較例5

実施例1において使用したβ－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレートの代わりに、β－（パーフルオロステアリル）エチルアクリレートを用いた。β－（パーフルオロステアリル）エチルアクリレートはn－ブチルメタクリレートには溶解せず、超音波照射を行なっても、均一な単量体プレエマルジョンを得ることができなかった。さらに、ラジカル乳化重合を行なっても水性エマルジョンを得ることができなかった。

【0040】

【表2】

		比較例				
		1	2	3	4	5
重合条件	β－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート	5	0	1		
	トリフルオロエチルメタクリレート				5	
	β－(パーフルオロステアリル）エチルアクリレート					5
	n－ブチルメタクリレート	90	95	94	90	90
	t－ブチルメタクリレート					
	2－ヒドロキシエチルメタクリレート					
	アクリル酸	5	5	5	5	5
	マグネットスターラー撹拌後の粒子径㎛（約）	1	1	1	1	×
	○超音波処理			○	○	
	○高圧ホモジナイザー					
	処理後の粒子径　㎛（約）			0.2	0.2	×
Em	重合温度	60	60	60	60	
	重合時間	3	3	3	3	
	濃度　（%）	－	－	43	43	
	粘度　（cP）	－	－	<100	<100	
	pH	－	－	2.2	2.2	
	重合安定性	×	○	○	○	×
	ブロック化イソシアネート　（phr）	--	--			
	貯水戻	R_0	R_0	R_0	R_0	
	トルエン・ラビングテスト	--	--	--	--	

【0041】

【発明の効果】安定性と▲撥▼水性と▲撥▼油性に優れた微粒状のフッ素含有アクリル水性エマルジョンを重合成分をモノマーに溶解し水中に微粒状に分散して重合することにより製造することが出来る。そして、このエマルジョン組成物を単独で使用し、または他の物質と併用することにより▲撥▼水性と▲撥▼油性を必要とする各種用途に使用することが出来る。